

Fluoreszenzanalytische Charakterisierung von 50 offizinellen Tinkturen der Pharmacopoea Helvetica V unter Zuhilfenahme von Reagenzien

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ERIKA ZIMMERMANN-NIEDERGESÄSS

Apothekerin
aus Basel



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Fluoreszenzanalytische Charakterisierung

von 50 offizinellen Tinkturen der Pharmacopoea
Helvetica V unter Zuhilfenahme von Reagenzien

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ERIKA ZIMMERMANN-NIEDERGESÄSS

Apothekerin
aus Basel

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, auf Antrag der Herren Professoren Dr. K. Leupin und Dr. K. Meyer

Basel, den 3. November 1953

Prof. Dr. P. Huber
Dekan



Frau Erika Zimmermann-Niedergesäss wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. November 1953 erlaubt, diese verkürzte Fassung ihrer am 3. November 1953 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„Fluoreszenzanalytische Charakterisierung von 50 offizinellen Tinkturen der Pharmacopoea Helvetica V unter Zuhilfenahme von Reagenzien“

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Pharmazeutischen Institut der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Basel, den 3. November 1953

Prof. Dr. P. Huber
Dekan

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET!

Die vorliegende Arbeit wurde 1951—1953 in der pharmazeutischen
Anstalt der Universität Basel ausgeführt. Meinen verehrten Lehrern,

Herrn Professor Dr. K. Leupin

und

Frau P. D. Dr. phil. et med. I. Tschudi-Steiner

möchte ich auch an dieser Stelle für ihre Anteilnahme und Unter-
stützung recht herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	7
Allgemeiner Teil	11
Spezieller Teil	16
Reagenzienverzeichnis	16
Tct. Absinthii	18
Tct. Absinthii comp.	19
Tct. Aconiti	20
Tct. Adonidis	21
Tct. Aloes comp.	22
Tct. Arnicae	24
Tct. aromatica	25
Tct. Asae foetidae	25
Tct. Aurantii dulcis	26
Tct. Benzoes	27
Tct. Benzoes aetherea	28
Tct. Benzoes comp.	28
Tct. Calami	29
Tct. Calumbae	30
Tct. Cannabis	31
Tct. Cantharidis	32
Tct. Capsici	32
Tct. Carbonis detergens	33
Tct. Cardamomi	34
Tct. Cardui benedicti	35
Tct. Catechu	36
Tct. Cinnamomi	36
Tct. Citri	37
Tct. Cocae	38
Tct. Colchici	39
Tct. Convallariae	40
Tct. Croci	41
Tct. Eucalypti	41
Tct. Ferri subacetici aetherea	42
Tct. Foeniculi	42
Tct. Gallae	44

Tct. Guajaci ligni	44
Tct. Jalapae comp.	45
Tct. Lobeliae	46
Tct. Myrrhae	47
Tct. Opii benzoica	47
Tct. Opii crocata	48
Tct. Pimpinellae	49
Tct. Quillajae	50
Tct. Ratanhiae	51
Tct. Sabadillae acetosa	50
Tct. Stramonii	52
Tct. Strophanthi	53
Tct. Tormentillae	54
Tct. Valerianae	54
Tct. Valerianae aetherea	55
Tct. Valerianae comp.	56
Tct. Vanillae	57
Tct. Viburni prunifolii	58
Tct. Zingiberis	59
Zusammenfassung	59
Curriculum vitae	60

EINLEITUNG

Es liegt ohne Zweifel schon lange das Bedürfnis vor, die recht mangelhaften und unzulänglichen Prüfungsvorschriften, welche die Pharmacopoea Helvetica V und übrigens auch die Arzneibücher anderer Länder zur Identifizierung der darin aufgeführten Tinkturen geben, mit eindeutigen qualitativen Reaktionen zu ergänzen. Dieses Bedürfnis nach einwandfreien und möglichst einfach auszuführenden Identitätsreaktionen ist umso grösser und dringender, da heutzutage der Apotheker kaum mehr Zeit findet, seine galenischen Präparate im eigenen Laboratorium selbst zuzubereiten und zeitraubende Prüfungsmethoden in dem ohnehin schon reich bemessenen Arbeitspensum nicht mehr untergebracht werden können. Der gewissenhafte Apotheker kann aber die Verantwortung für die aus der Fabrik bezogenen Tinkturen nur übernehmen, wenn ihm zulängliche und überzeugende Prüfungsvorschriften zur Erkennung ihrer Identität zur Verfügung stehen.

In unserem Arzneibuch gelten in den meisten Fällen zur Identifizierung der Tinkturen als die wichtigsten Kriterien ihr Aussehen, ihr Geruch und ihr Geschmack. Zur Farbe der Tinkturen ist zu bemerken, dass diese, besonders bei chlorophyllhaltigen Tinkturen, sich manchmal beim Altern verändert, mehr bräunlich wird, wie auch die Tinkturen von vornherein, je nach Standort und Alter der verwendeten Droge, anders gefärbt sein können.

In den meisten Fällen wird das Verhalten beobachtet, das die Tinkturen gegenüber Zusätzen von Wasser oder Weingeist aufweisen. Es lässt Schlüsse über ihren Gehalt an aetherischem Öl, Harzen und Ballaststoffen zu. Jedoch sind diese Trübungs- und Fällungsreaktionen keinesfalls spezifisch und geben einen nur sehr vagen Hinweis auf die Identität einer Tinktur.

Vielfach werden die Tinkturen mit Eisenchlorid geprüft, wodurch gerbstoffhaltige Präparate charakterisiert werden. Da jedoch Gerbstoffe in den Drogen sehr häufig anzutreffen sind, haben die positiven Reaktionen nur sehr bedingten Wert. Ausserdem können mit Eisenchlorid phenolische Inhaltsstoffe erfasst werden. Bei fast allen Tinkturen wird der Trockenrückstand bestimmt, bei einigen die Alkoholkonzentration. Beide dieser Prüfungsvorschriften geben keinen Aufschluss über die Identität des Präparates.

Durch die Schaumringprobe auf Saponine und die Mayer'sche Probe auf Alkaloide kann man die Zugehörigkeit des Prüfgutes zu einer bestimmten Tinkturengruppe erkennen.

Bei nur sehr wenigen Tinkturen gibt die Pharmakopoe typische Reaktionen an, die auf darin bekannten Inhaltsstoffen beruhen. Davon seien kurz erwähnt: die auffallende Grünfluoreszenz, die das Barbaloin aus der Aloetinktur mit Boraxlösung ergibt, das ausserordentliche Färbevermögen der Krokustinktur, die äusserst hohe Empfindlichkeit der Gallapfeltinktur auf Eisensalze, die smaragdgrüne Färbung der Strophanthustinktur mit 80%iger Schwefelsäure, die durch das Kombe-Strophanthin verursacht wird, und schliesslich die karminrote Färbung, die das im weingeistigen Sabadillessig enthaltene Cevadin beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkt.

Dieser kurze Überblick über die gebräuchlichen qualitativen Prüfungsvorschriften der Pharmakopoe zur Erkennung ihrer Tinkturen möge nochmals auf die Notwendigkeit hinweisen, neue und zuverlässige Identitätsreaktionen aufzufinden.

In den letzten zwanzig Jahren wurden zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Auffindung geeigneter Reaktionen zur Erkennung von Drogen und deren Auszügen befassen. Die riesige Anzahl der homoeopathischen Tinkturen bedingte, dass vor allem auf diesem Gebiet danach getrachtet wurde, geeignete Reagenzien und Prüfungsvorschriften zur Unterscheidung der Urtinkturen aufzufinden. Eine ungemein umfangreiche Arbeit in dieser Hinsicht haben besonders Rojahn und Sonntag¹ herausgegeben. Sie haben einen Analysengang ermittelt, mit dessen Hilfe es gelingt, 229 homoeopathische Urtinkturen einwandfrei zu identifizieren. Die Tinkturen werden nach Gruppenreagenzien (z. B. ihrem Verhalten gegenüber Gerbsäure, Mayers Reagens, Bleiazetat etc.), nach ihrem spezifischen Gewicht, ihrem Chlorophyllgehalt u. a. m. eingeteilt. Für jede Tinktur ist eine genaue Beschreibung ihres Lumineszenz-Kapillarbildes angegeben. Zur Bestimmung der Lumineszenzfarben verwendeten die Autoren den Farbkomparator nach Rojahn-Heinrici², der auf dem Ostwald'schen Farbkreis basiert. Durch drei Zahlenwerte können damit alle auftretenden Färbungen hinreichend charakterisiert werden.

Im Gegensatz zu unserem Arzneibuch hat das Deutsche homoeopathische Arzneibuch unter den Prüfungsvorschriften für ihre Tinkturen die Kapillaranalyse aufgeführt. Die Kapillaranalyse wurde zuerst von Goppelsroeder³ beschrieben. Jedoch fand sie den Eingang ins pharmazeutische Laboratorium erst durch Platz⁴ zwanzig Jahre später.

1) C. A. Rojahn und F. Sonntag, Über einen Analysengang zur Identifizierung von 229 homoeopathischen Urtinkturen aus getrockneten Drogen, Halle 1939

2) G. Heinrici, Diss., Halle 1932.

3) F. Goppelsroeder, Kapillaranalyse, 2 Bände, Basel 1901.

4) H. Platz, Über Kapillaranalyse, Leipzig 1922.

Zur vollen Geltung kam die Kapillaranalyse durch die Kombination mit der von Danckwortt und Pfau⁵ vorgeschlagenen Lumineszenzanalyse.

Eine ganze Reihe von Autoren versuchte daraufhin, die bis jetzt wenig charakterisierbaren Drogen und ihre Präparate lumineszenzkapillaranalytisch zu beschreiben. Hierbei sei besonders auf die zahlreichen Arbeiten von Neugebauer⁶, sowie von Kuhn⁷ hingewiesen. Neugebauer erhöhte den Wert der Lumineszenz-Kapillaranalyse sehr, indem er durch Betupfen der Kapillarzonen mit 10%iger Natronlauge oder gesättigter Aluminiumsulfatlösung die Lumineszenz der Kapillarbilder beeinflusst. Die Lumineszenz-Kapillaranalyse leistet zur Erkennung homöopathischer Dilutionen unbestreitbar ausgezeichnete Dienste; wo oft Fällungs- und Farbreaktionen versagen, lässt sie noch eindeutige Schlüsse zu. Ihr Nachteil mag darin bestehen, dass die Anfertigung der Kapillarbilder relativ viel Zeit beansprucht und auch eine gewisse Erfahrung und Fertigkeit voraussetzt.

Auf andere Weise versuchten Zechner und Gstirner⁸ die Tinkturen des DAB 6 und der Pharm. Austr. VIII im filtrierten ultravioletten Licht zu identifizieren. Sie stellten die Lumineszenzfarben der unveränderten, der ammoniakalischen und der salzsauren Tinkturen, sowie der unveränderten, der ammoniakalischen, der salzsauren Filtrate der Bleiessigfällung, der Aether-, Chloroform-, Petrolaether-, Essigaether- und Amylalkoholausschüttelung und der ammoniakalischen Chloroformausschüttelung ihrer Tinkturen fest. Mit dieser Methode gelang es den Autoren, die von ihnen untersuchten Tinkturen mit Sicherheit zu erkennen. Scheermesser⁹ berichtet über die Farben der Tinkturen des DAB am Tageslicht und unter der Analysenquarzlampe bei bestimmter Schichtdicke.

Es ist das Verdienst Steinbickers¹⁰, als erster die sogenannte Tropfenkapillaranalyse für die Drogenanalyse verwendet zu haben. Der auf ein Filtrierpapier gebrachte Tropfen entwickelt sich zu einem kleinen Kapillarbild, dessen Zonen kreisförmig angeordnet sind. Das Tropfenkapillarbild beobachtete Steinbicker auf seine fluoreszierenden Eigenschaften unter der Analysenlampe, ohne Reagenzien zuzusetzen. Danckwortt¹¹ liess auf die Tropfenkapillarbilder von Drogen Reagenzien einwirken, was ausserordentlich fruchtbare und vielversprechende Resultate lieferte. Er arbeitete mit Natronlauge, Salzsäure, Aluminiumsulfat, Borax

5) P. W. Danckwortt und E. Pfau, Die Analysenlampe im Dienste der Arzneimitteluntersuchungen, Archiv der Pharmazie, 265, 68, 1927.

6) H. Neugebauer, Die Kapillar-Lumineszenzanalyse im pharmazeutischen Laboratorium, Leipzig 1933.

7) A. Kuhn, Pharm. Ztg. 77, 547, 1932.

8) L. Zechner und G. Gstirner, Die Untersuchung galenischer Präparate im filtrierten ultravioletten Licht, Pharm. Monatshefte 74, 1930; 221, 1931.

9) F. Scheermesser, Pharm. Ztg. 76, 877, 1931.

10) A. Steinbicker, Diss., Halle 1933.

11) P. W. Danckwortt, Arch. d. Pharm., 274, 185, 1936.

und Kaliumcyanid, die sich als sehr brauchbare Reagenzien erwiesen. Auch Rojahn¹² beschäftigte sich in grossem Ausmasse mit der Tropfenkapillaranalyse. Er beschreibt das Verhalten der Tropfenkapillarbilder zahlreicher Drogenauszüge gegenüber aufgetupfter 5%iger Natronlauge, 15%iger Schwefelsäure, 5%iger Aluminiumsulfatlösung und gesättigter Boraxlösung. Je nach ursprünglicher und entstehender Farbe fasste er die Drogen in Gruppen zusammen. Das neuartige, von Leupin¹³ ausgearbeitete Analysenverfahren, das mit Hilfe von Einschlussmitteln erlaubt, Drogen im Ultraviolettmikroskop auf einfache Art zu identifizieren, und die daraus folgenden Arbeiten seiner Schüler¹⁴, liessen die bescheidene Anzahl der bis dahin verwendeten tropfenkapillaranalytischen Reagenzien um ein Vielfaches anwachsen.

Mit anderen Mitteln versuchte in neuester Zeit Schindler¹⁵ zur Charakterisierung der Tinkturen beizutragen. Er beschreibt Identifizierungsreaktionen, die auf mit starker Lauge, vor allem Kalilauge, erzeugten blauen bis violetten Opaleszenz beruhen. Er fand positive Opaleszenzreaktionen besonders bei den zu den Liliaceen gehörenden Drogen, so bei *Convallaria majalis*, *Schoenocaulon officinalis*, *Colchicum autumnale* u.a.m. Er vermutet, dass die Opaleszenz durch Ringsprengung ungesättigter zyklischer Dikarbonsäuren, vor allem der Chelidonsäure, in stark alkalischer Lösung bei Gegenwart von Alkohol hervorgerufen wird. Diese sehr einfach durchzuführende Opaleszenzreaktionen dürften in glücklicher Weise die Identitätsreaktionen unseres Arzneibuches ergänzen.

Der gleiche Autor¹⁶ veröffentlicht momentan neue Prüfungsvorschriften für 120 der wichtigsten pflanzlichen Urtinkturen des Deutschen homoeopathischen Arzneibuches. Zur Identifizierung eines Mittels schlägt er stets mehrere und möglichst einfach durchzuführende Reaktionen vor. Von der Kapillaranalyse macht er nur in einzelnen Fällen Gebrauch; die Tropfenkapillaranalyse wird von ihm nicht erwähnt, während er die Papierchromatographie als besonders geeignet für die quantitative Untersuchung der homoeopathischen Dilutionen vorschlägt.

Die für die analytische Chemie unentbehrlich gewordene Papierchromatographie hat auch im pharmazeutischen Laboratorium ihren Eingang ge-

12) C. A. Rojahn, Pharm. Z'halle, 78, 81, 1937.

13) K. Leupin, Pharm. Acta Helv. 8, 166, 1933.

14)

a) I. Steiner, Diss., Basel 1939.

b) C. Brieden, Diss., Basel 1943.

c) O. Hunsperger, Diss., Basel 1944.

d) V. Maier, Diss., Basel 1944.

e) E. Disler, Diss., Basel 1946.

f) F. J. Bové, Diss., Basel 1949.

15) H. Schindler, Südd. Apotheker Ztg. 9, 131—135 (1949).

16) H. Schindler, Die Inhaltsstoffe von Heilpflanzen und Prüfungsmethoden für pflanzliche Tinkturen, Arzneimittel-Forschung, seit 1951 in Fortsetzungen.

funden. So charakterisierte Lang¹⁷ auf papierchromatographischem Wege Arnika-, Belladonna- und Digitalistinktur, sowie Kamillen- und Rhabarberextrakt. Bouchardy¹⁸ beschrieb ebenfalls mit Hilfe der Papierchromatographie einige nicht offizinelle Tinkturen, während Hakim¹⁹ mit der gleichen Methode die Alkaloidtinkturen der Pharmacopoe Helv. V studierte.

Es ist das Verdienst Steiners²⁰, trotz der unbestreitbar grossen Erfolge der Papierchromatographie, wieder auf die vielversprechende Tropfenkapillaranalyse im ultravioletten Licht zurückgegriffen und sie fruchtbringend modifiziert zu haben. Mit geschickt ausgewählten Reagenzien gelang es der Autorin, an den offizinellen Extrakten unseres Arzneibuches typische Fluoreszenzreaktionen hervorzurufen, die ihre bis dahin nur sehr angenähert mögliche Identifizierung einwandfrei erlauben. Die von Steiner so befriedigend und erfolgreich ausgefallene Arbeit legte den Gedanken nahe zu versuchen, auch für die den Extrakten so nahe stehenden Tinkturen unseres Arzneibuches, nach dem gleichen oder ähnlichen Analysenverfahren geeignete und ergänzende Identitätsreaktionen aufzufinden.

ALLGEMEINER TEIL

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht mittels Tüpfelreaktionen im ultravioletten Licht, Identitätsreaktionen für die Tinkturen der Pharmacopoea Helv. V aufzufinden. Die dabei zur Anwendung gekommene Arbeitsmethode lehnt sich weitgehend an das von Steiner beim fluoreszenzanalytischen Studium der anthrachinonhaltigen Extrakte²¹, wie auch später bei der Untersuchung sämtlicher offizineller Extrakte²⁰ mit Erfolg verwendete Verfahren an. Naturgemäss musste die Untersuchungsmethode der galenischen Form der Tinkturen angepasst und den Bedürfnissen entsprechend modifiziert werden. Um Doppelspurigkeit mit der Extraktarbeit von Steiner zu vermeiden, wurden die ausschliesslich aus Extrakten dargestellten Tinkturen nicht untersucht. Hierzu ist als Ausnahme die Tinctura Colchici aufzuführen, die zur Untersuchung gelangte, obwohl sie nach den Vorschriften des Supplements I aus Extrakt darzustellen ist. Hingegen verlangt das Supplement I die Darstellung der Tinc-

17) W. Lang, Dtsch. Apoth. Ztg., 91, 125 (1951).

18) M. Bouchardy, Pharm. Acta Helv. 26, 360 (1951).

19) A. Hakim, Thèse de doctorat, Genf 1951.

20) I. Steiner, Fluoreszenzanalytische Identitätsreaktionen an den offizinellen Extrakten der Pharmacopoea Helv. V, Pharm. Acta Helv. 26, 107—138 (1951).

21) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 20, 442—456 (1945).

tura *Ratanhiae* durch Perkolation, im Gegensatz zu den Vorschriften der Pharmakopoe, sodass sie aus diesem Grunde in die Untersuchung einbezogen wurde.

Es ist vorzuschicken, dass die zur Untersuchung gelangenden Tinkturen alle selbst dargestellt wurden. Das dabei verwendete Drogenmaterial wurde zuerst unter dem Mikroskop auf seine Identität geprüft, bevor es, je nach Vorschrift des Arzneibuches, durch Mazeration oder Perkolation zur Tinktur verarbeitet wurde. Das Frischpflanzenmaterial wurde auf dem Lande in Kulturen selbst gezogen. Bei der Zubereitung der frischen Pflanzen in die galenische Form wurde besondere Umsicht und Sorgfalt angewendet, um Wirkstoffverluste durch Fermente zu vermeiden.

Die von den selbst dargestellten Tinkturen erhaltenen und als charakteristisch erscheinenden Fluoreszenzreaktionen wurden mit den entsprechenden Reaktionen von aus der Industrie bezogenen Tinkturen verglichen und auf ihre Übereinstimmung geprüft. Bei Abweichungen der Resultate wurde immer den Reaktionen der selbst dargestellten Tinkturen der Vorzug gegeben, wobei zu bemerken ist, dass grundsätzliche Unterschiede zwischen zwei gleichen Tinkturen nie bemerkt werden konnten. Hingegen ist zu betonen, dass die selbst dargestellten Tinkturen öfters intensivere Fluoreszenzerscheinungen aufwiesen, als die aus dem Handel bezogenen Tinkturen. Besonders auffallend war dieser Unterschied bei den aus frischem Pflanzenmaterial zubereiteten Tinkturen, so vor allem bei Wermut- und Kardobenediktenkrauttinktur. Diese Unterschiedlichkeit dürfte ihren Grund sowohl in der Sorgfalt der Zubereitung, als auch in der Güte und Quantität des verwendeten Ausgangsmaterials der Tinktur haben.

Bei der fluoreszenzanalytischen Prüfung der fünfzig in dieser Arbeit erwähnten Tinkturen stand folgender, den Zwecken angepasster Arbeitsgang zur Verfügung:

Nachdem die zu untersuchende Tinktur nach Pharmakopoe geprüft worden war, wurden von ihr vier Auszüge gewonnen. In vier Langhals-Rundkolben à 25 ccm wurden je 5 ccm Tinktur (für weniger ausführliche Untersuchungen kann diese reichlich bemessene Quantität sehr reduziert werden) am Vakuum bis zur Trockne eingengt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur 50° nicht überschritt. Die trockenen Rückstände der vier Kolben wurden mit je 5 ccm Wasser, Aceton, Aether und Chloroform aufgenommen und während drei Minuten geschüttelt. Als Verschluss der Kolben dienten mit Stanniol überzogene Korke; Gummistopfen kamen nicht in Frage, wegen der fluoreszierenden Eigenschaften des Kautschuks. Die organischen Auszüge wurden über trockenem Natriumsulfat von eventuell noch vorhandenem Wasser befreit. Die Filtration der vier Auszüge in peinlich saubere, staubfreie und braune Glasstopfengläser ging durch 7 cm Filtrierpapier von Schleicher und Schuell No. 597 vonstatten. Die gut verschlossenen Glasstopfengläser wurden möglichst vor Licht geschützt aufbewahrt. Wegen der bakteriellen Zersetzlichkeit des wässrigen Auszugs erwies es sich im Verlaufe der Arbeit als ratsam, die eigentliche

Untersuchung der Auszüge im Ultraviolett den Vorbereitungen am Tageslicht möglichst rasch folgen zu lassen. Besonders bei heissem Wetter sollte man die Untersuchung nicht länger als 24 Stunden aufschieben. An den organischen Auszügen konnten beim Aufbewahren keine wesentlichen Änderungen ihrer Fluoreszenzreaktionen bemerkt werden.

Die Beobachtung der fluoreszierenden Eigenschaften der Tinktur im ultravioletten Lichte erfolgte auf dreierlei Arten: im Reagensglas, auf dem Papier und auf der Tüpfelplatte. Die Untersuchung im Reagensglas und auf dem Papier geschah mit Hilfe einer Quecksilber-Vakuumdampfampe, während bei den Tüpfelplattenreaktionen als Ultraviolettlichtquelle eine Quecksilber-Hochdruckdampfampe zur Verfügung stand. Die Verwendung dieser beiden Lampentypen geschah aus folgenden praktischen Gründen: das diffus verteilte Licht mit relativ grosser Bestrahlungsfläche der Quecksilber-Vakuumdampfampe, System Hanau, ermöglicht eine gleichzeitige Beobachtung verschiedener Tüpfelreaktionen nebeneinander oder die Beurteilung von Lumineszenzerscheinungen von Flüssigkeiten in mehreren, nebeneinandergehaltenen Reagensgläsern. Bei der Quecksilber-Hochdruckdampfampe, Typ „Lux UW“ der Firma Reichert, Wien, wird das ausgestrahlte ultraviolettreiche Licht durch einen vorgeschalteten Kondensor konzentriert und als äusserst intensive, fast punktförmige Lichtquelle auf das Untersuchungsobjekt geworfen. Zur Beobachtung der Fluoreszenzerscheinungen auf der Tüpfelplatte ist sie der Hanauer-Lampe vorzuziehen, da die Tüpfelplattenreaktionen in der Regel schwächer ausfallen als die Papiertüpfelreaktionen und deshalb zur genauen Beurteilung einer intensiveren Bestrahlung bedürfen. Hinzuzufügen ist noch, dass bei beiden Lampentypen die emittierten sichtbaren Strahlen durch geeignete vorgeschaltete Filter zurückgehalten werden.

Die Farbe der Tinkturen und ihrer Wasser-, Aceton-, Aether- und Chloroformauszüge wurde im ultravioletten Licht, wie auch am Tageslicht in Reagensgläsern beobachtet. Zur Verwendung gelangten aus Neutralglas Fiolax bestehende Reagensgläser von der Grösse 10 mal 115 mm. Die Beurteilung der Farben und Lumineszenzerscheinungen erfolgte in der Regel in der Aufsicht.

Zur Beobachtung der Farbe der Tinktur und ihrer Auszüge im Reagensglas gesellte sich noch des weiteren die sogenannte Chlorophyllprobe, die von R o j a h n und S o n n t a g¹ zur Einteilung ihrer Tinkturen in Gruppen benutzt worden ist. Die rote Fluoreszenz des Chlorophylls im ultravioletten Licht ist schon lange bekannt. D a n c k w o r t t²² ist der Auffassung, dass diese Fluoreszenz nur dem in Alkohol gelösten Chlorophyll eigen ist, nicht aber dem auch als wasserlösliches Chlorophyll benannten Chlorophyllin. Der gleiche Autor hat eine Liste der chlorophyllführenden und der chlorophyllfreien Drogen aufgestellt, die auch auf die daraus zubereiteten Tinkturen zutrifft. Die Durchführung der Chlorophyllprobe

22) P. W. D a n k w o r t t, Apotheker Zeitung 45, 207 (1930).

ist sehr einfach und trotzdem sehr empfindlich: gleiche Teile Petrolaether und Tinktur werden kurz geschüttelt und nach der Trennung in zwei Schichten unter der Analysenlampe betrachtet. Die Anwesenheit von Chlorophyll verrät sich je nach Konzentration durch intensive blutrote bis rosaviolette Fluoreszenz der petrolaetherischen Ausschüttelung. Hierbei sind manchmal auch in der alkoholischen Schicht Änderungen der Lumineszenz zu bemerken, wie auch an der Grenzzone speziell ausgeprägte Fluoreszenzerscheinungen beobachtet werden können (Tinctura Aconiti, Tinctura Capsici).

Nach ausgedehnten Vorversuchen mit verschiedenen Filtrierpapierqualitäten erfolgten die Papiertüpfelreaktionen auf mitteldickem und gekrepptem Filterpapier der Firma Schleicher und Schuell, Amerika, No. L. S. 17. Obwohl das glatte Filterpapier grosse Vorzüge aufweist, wurde dem gekreppten Papier zugestimmt. Im Gegensatz zu ihm entstehen auf dem glatten Papier durch einheitlichere Kapillarisation der aufgetropften Flüssigkeit ausgeprägte, ringförmig angeordnete Zonen, die besonders nach Reagenzienzusatz ein sehr kompliziertes und umständlich zu beschreibendes Bild darbieten. Auf dem gekreppten Papier dehnt sich die aufgetropfte Flüssigkeit ohne ausgeprägte Zonenbildung gleichmässig aus und zeichnet sich öfters durch einen andersfarbenen oder intensiveren Rand aus. Die auf den Tüpfel gegebenen Reagenzien verbreiten sich in der ähnlichen Weise, wobei sie bisweilen auch in der Aussenzone des Tüpfels, d. h. ca. 1 cm um den äusseren Tüpfelrand herum, Fluoreszenzerscheinungen bewirken. Die Beschreibung der Reaktionen auf dem gekreppten Papier gestaltet sich darum sehr einfach und übersichtlich, wobei der Verlust einer näheren Differenzierung in Kauf genommen werden muss.

Die Papiertüpfelreaktionen der Tinktur und ihrer Auszüge geschahen nun nach der folgenden recht einfachen und leicht handzuhabenden Methode:

Unter der Hanauer-Analysenquarzlampe wurden von der Tinktur und ihren Wasser-, Aceton-, Aether- und Chloroformauszügen je ein Tropfen in einer Reihe auf ein Filterpapier von entsprechender Grösse gebracht, sodass alle fünf Tüpfel auf ihre Eigenfluoreszenz zugleich nebeneinander beobachtet werden konnten. Am Schluss der Reihe wurde gleichzeitig der Papiertüpfel des vorgesehenen Reagens auf seine Eigenfluoreszenz hin untersucht und damit Fehlschlüsse ausgeschaltet. Die Beschreibung der charakteristischen Merkmale der Tüpfel setzte im Augenblicke des Auftropfens ein und wird bis zum Trocknen fortgeführt. Die trockenen Tüpfel der Tinktur und ihrer Auszüge wurden sodann mit je einem Tropfen Reagens versetzt und die daraus sich ergebenden Farbänderungen und Lumineszenzerscheinungen sorgfältig notiert. Die Reaktionen wurden vom nassen bis zum trockenen Zustand verfolgt und die dabei als wichtig und typisch erscheinenden Änderungen, Verstärkungen und Abschwächungen beschrieben. Ohne Zweifel hat die Beobachtung der Fluoreszenzreaktionen vom nassen bis in den trockenen Zustand, wie auch die Aufführung der

Farbwechsel der Reaktionen auf der Tüpfelplatte die Beschreibung des Vorganges etwas kompliziert, doch darf der sich daraus ergebende Vorteil der näheren Differenzierung nicht übersehen werden.

Das fluoreszenzanalytische Bild der Tinktur und ihrer Auszüge wurde schliesslich noch durch die Versuche auf der Tüpfelplatte abgerundet und vervollständigt. Hier kamen die mit konzentrierter Schwefelsäure zubereiteten Reagenzien zur Anwendung, da diese ihrer zerstörenden Eigenschaften wegen naturgemäss auf dem Papier nicht gebraucht werden können. Zusätzlich stellte es sich heraus, dass 50%ige Kalilauge und konzentriertes Ammoniak, wie auch Ammoniakdämpfe, auf der Tüpfelplatte öfters sehr effektvolle und charakteristische Erscheinungen hervorrufen konnten, die auf dem Papier nicht in dem gleichen Ausmass zur Geltung kamen. Aus diesem Grunde wurden die zwei Reagenzien zu den systematisch auf der Tüpfelplatte gebrauchten Schwefelsäure-Reagenzien eingereiht, was sich als sehr fruchtbar erwiesen hat. Wurden auf dem Papier auffallende und aussergewöhnliche Reaktionen erhalten, so kamen die betreffenden Reagenzien auch auf der Tüpfelplatte versuchsweise zur Anwendung. Dieser Umstand ermöglichte es, eine sehr schöne und aufschlussreiche Reaktion der Tinctura Benzoes mit Benzidin-Salzsäure aufzufinden. Ausserdem ist noch zu erwähnen, dass die Tüpfelplattenreaktionen zugleich auch am Tageslicht beobachtet wurden und dabei einige recht interessante Merkmale festgestellt werden konnten (siehe z. B. Tinctura Cardui benedicti).

Die zur Verwendung gelangte Reagenzienliste wurde zum grossen Teil aus früheren fluoreszenzanalytischen Arbeiten entnommen, unter besonderer Berücksichtigung der Extraktarbeit von Steiner. Diese anfänglich rein empirische Zusammenstellung konnte im Laufe der Arbeit mit nach bestimmten Gesichtspunkten ausgewählten Reagenzien ergänzt werden. Es erwies sich nämlich, dass die am Tageslicht gebräuchlichen Aldehyd-Reagenzien, wie z. B. die Hydrazine, im ultravioletten Licht typische Fluoreszenzreaktionen mit Aldehyden eingehen, wobei die Reaktionen zum Teil sehr empfindlich sind. Als charakteristisch mit Aldehyden fluoreszierende Reagenzien sind aufzuführen: Benzidin-Salzsäure, Phenylhydrazinhydrochlorid, Hydrazinsulfat, meta-Phenylendiaminhydrochlorid, Semioxamazid. Es steht hier der Weg zu weiteren Untersuchungen offen, die den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würden. Die in zahlreichen fluoreszenzanalytischen Arbeiten erprobten Reagenzien, wie die wässrigen Aluminiumsalzlösungen, Borsalzlösungen, Barytwasser, Bleiessig, haben sich auch wieder bei der Untersuchung der Tinkturen äusserst bewährt. Als glückliche Ergänzung des fluoreszenzanalytischen Reagenzienschatzes erwiesen sich: Ammoniak-Zyanid, Essigsäureanhydrid, Fehling II, 50%ige Kalilauge, 8-Oxychinolin und Pyridin-Wasser-Natronlauge.

In der Diskussion der Resultate im speziellen Teil dieser Arbeit wurde der Versuch einer Interpretation der erhaltenen Ergebnisse angestrebt. Es wurde versucht, die Inhaltsstoffe der Tinkturen in Einklang mit ihren fluoreszenzanalytischen Eigenschaften zu bringen. In vielen Fällen konnten

wohlbegründete Vermutungen über die Ursachen der beobachteten Fluoreszenzerscheinungen aufgestellt werden, während andererseits öfters keine stichhaltige Erklärung aufgefunden werden konnte. Hierzu darf in Erinnerung gerufen werden, dass sehr viele Inhaltsstoffe der zu den Tinkturen verwendeten Drogen, wenn überhaupt bekannt, chemisch noch nicht hinreichend aufgeklärt sind, um aus ihnen folgerichtige Schlüsse ziehen zu können. Nur in seltenen Fällen standen die in den Tinkturen vorkommenden Inhaltsstoffe in reinen Substanzen zur Verfügung, die zu Parallelversuchen herangezogen werden konnten. So konnten mit dem Reinkaloid Kolchizin einwandfrei die fluoreszierenden Eigenschaften der Tinctura Colchici erklärt werden, während Akonitin für die Fluoreszenzreaktionen der Akontintinktur nicht verantwortlich gemacht werden kann. Gestützt auf die ausserordentlich vielseitigen, früheren Arbeiten der verschiedensten Autoren, sind in den meisten Fällen als Ursache der Lumineszenzerscheinungen die Pyrogallol- und Katechin-Gerbstoffe, Kumarin und seine Derivate, Flavone, Flavonole, Flavanone und deren Oxyverbindungen in den engsten Betracht gezogen worden. Die aufgestellten Vermutungen mit Hilfe der entsprechenden Reinsubstanzen zu beweisen, dürfte das Ziel späterer Arbeiten sein.

SPEZIELLER TEIL

Dem speziellen Teil der vorliegenden verkürzten Fassung dieser Arbeit ist vor auszuschicken, dass in ihm die wesentlichen Möglichkeiten zur fluoreszenzanalytischen Identifizierung der untersuchten Tinkturen in möglichst knapper Form zusammengefasst wurden. Eine Gesamtübersicht der gemachten Beobachtungen und Reaktionen im Reagensglas, auf dem Filtrierpapier und auf der Tüpfelplatte ist in extenso in der Originalarbeit niedergelegt.

Reagenzienverzeichnis

Acetaldehyd 98—100%

Alkohol - Phenol (78 mg Phenol in Alkohol 96° zu 10 cc gelöst)

Alkohol - Schwefelsäure konz. aa

Aluminiumfluorid in dest. Wasser gesättigt

Aluminiumnitrat 10% in dest. Wasser

Aluminiumsulfat 5% in dest. Wasser

Ammoniak 10%

Ammoniak 25%

Ammoniak - Cyanid (0,2 g Kaliumcyanid in 1,5 cc Ammoniak 25% gelöst und mit dest. Wasser auf 10 cc ergänzt)

Ammoniumborat 5% in dest. Wasser
 Ammoniumfluorid in dest. Wasser gesättigt
 Ammoniumformiat 5% in dest. Wasser
 Ammoniummolybdat 1% in dest. Wasser
 Antimontrichlorid in Chloroform gesättigt
 Barytwasser = Bariumhydroxyd in dest. Wasser gesättigt
 Bariumperoxyd in Eisessig gesättigt
 Benzaldehyd
 Benzidin - Salzsäure (Benzidin 0,1 g, Salzsäure 2n 1,0 g, dest. Wasser zu 10,0 g)
 Bleiacetat in dest. Wasser gesättigt
 Bleiessig = Plumbum subaceticum solutum Ph. H. V.
 Bleinitrat 1% in dest. Wasser
 Borax - Glycerin (Borax 2,0 g, Glycerin zu 10,0 g)
 Borsäure 3% in dest. Wasser
 Borsäureanhydrid in dest. Wasser gesättigt
 Chinolin
 8-Oxychinolin 4% in Alkohol 96°
 Dimethylaminobenzaldehyd-para 0,3 g, Schwefelsäure konz. 9,4 g, dest. Wasser 5,1 g
 Diphenylamin 5% in Alkohol 96°
 Eisessig
 Essigsäure 10%
 Essigsäureanhydrid
 Fehling II
 Formaldehyd 36% in dest. Wasser
 Furfurol 2% in Alkohol 96°
 Hexamethylentetramin 5% in Schwefelsäure konz.
 Hydrazinsulfat 1% in dest. Wasser
 Hydroxylaminsulfat 1% in dest. Wasser
 Kalilauge 50% in dest. Wasser
 Kalilauge 30% in dest. Wasser
 Kalilauge 10% in dest. Wasser
 Kalilauge 5% in Alkohol 96°
 Kalilauge 1% in Alkohol 96°
 Kaliumbikarbonat 5% in dest. Wasser
 Kaliumborat in dest. Wasser gesättigt
 Kaliumkarbonat 5% in dest. Wasser
 Kaliumcyanid 5% in dest. Wasser
 Kampfersäure 1% in Alkohol 96°
 Liebermann Reagens (Schwefelsäure konz. 0,5 g, Essigsäureanhydrid zu 10,0 g)
 Meta-phenylendiaminhydrochlorid 10% in dest. Wasser
 Milchsäure
 Natriumbiborat 1% in dest. Wasser

Natriumborotartrat 5% in dest. Wasser
 Natriumkarbonat 5% in dest. Wasser
 Natriumnitoprussiat 2% in dest. Wasser
 Natronlauge 30% in dest. Wasser
 Natronlauge 10% in dest. Wasser
 Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in dest. Wasser gesättigt
 Paraldehyd
 Phenol - Glycerin (Phenol krist. 0,1 g, Glycerin zu 10,0 g)
 Phenol - Schwefelsäure (Phenolum liquefactum Ph. H. V, Schwefelsäure konz. aa)
 Phenylhydrazinhydrochlorid 1% in dest. Wasser
 Phosphorsäure 30%
 Phosphorwolframsäure 10% in dest. Wasser
 Phthalsäureanhydrid 5% in Schwefelsäure konz.
 Piperazin 5% in Alkohol 96°
 Piperidin 5% in Alkohol 96°
 Pyridin
 Pyridin - Wasser - Natronlauge (Pyridin 3,0 g, Wasser 3,0 g, Natronlauge 5% 4,0 g)
 Resorcin 2% in dest. Wasser
 Schwefelsäure konz.
 Schwefelsäure 10%
 Schwefelsäure konz. + 0,2% Borsäureanhydrid
 Schwefelsäure konz. + 0,2% Diphenylamin
 Schwefelsäure konz. + 0,2% Formaldehyd 36%
 Semioxamacid in dest. Wasser gesättigt
 Vanillin in dest. Wasser gesättigt
 Zinkacetat in Alkohol 96° gesättigt.

1. Tinctura Absinthii

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Herba Absinthii recens florida: Aetherisches Öl mit Thujon, Thujylalkohol, frei und als Ester der Essig-, Isovalerian- und Palmitinsäure, Kadinen, Pinen, Azulen. Die noch ungenügend untersuchten Bitterstoffe Absinthiin und Anabsinthin. Ferner Bernsteinsäure, Nikotinsäure, ein paraffinartiger Körper.

Diskussion der Resultate

Wermuttinktur zeichnet sich besonders durch grüne Fluoreszenzreaktionen aus, die beim Trocknen in Hellblauviolett übergehen. Die stärksten

Reaktionen erhält man mit den Alkalien in trockenem Zustande; ihre nassen Reaktionstüpfel spielen durchwegs ins Graue. Die Gelbfluoreszenz mit Benzidin-Salzsäure (vide Allgemeiner Teil pag. 15 et Tinctura Vanillae) deutet auf die Anwesenheit eines Aldehyds. Der wässrige Auszug verhält sich genau gleich wie die Tinktur. Die organischen Auszüge fallen durch ihre violette Fluoreszenz mit Alkalien in trockenem Zustande auf. Auf der Tüpfelplatte bezeichnend für die Tinktur ist das bei der Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure neben der Schmutziggrünfärbung auftretende Orange. Der Chloroformauszug zeigt im Reagensglas mit konzentriertem Ammoniak sehr intensive hellblaue Fluoreszenz der wässrigen Zone.

Es ist kaum möglich, irgendwelche Aussagen über den in Frage kommenden Fluoreszenzträger zu machen, da die Stoffe des Ausgangsmaterials noch zu ungenügend erforscht sind.

Erwähnenswert ist noch die negative Chlorophyllprobe der officinellen Wermuttinktur. Im Gegensatz zu ihr zeigt nämlich die homoeopathische Urtinktur Absinthium intensive Rotfluoreszenz der Petrolätherschicht. Der Grund dieses unterschiedlichen Verhaltens liegt in der verschiedenen Alkoholkonzentration dieser beiden Tinkturen: die homoeopathische Essenz hat einen Alkoholgehalt von 60%, während die officinelle Tinktur einen Alkoholgehalt von kaum 20% aufweist. Mazerationen von trockener Herba Absinthii mit Spiritus dilutus und mit Spiritus-Wasser 2 + 8 ergaben im ersten Falle intensive Rotfluoreszenz des mit Petroläther geschüttelten Auszuges, während im zweiten Fall der Petroläther farblos blieb. Positive Chlorophyllprobe dürfte somit ein Hinweis auf nicht Pharmakopoe konforme Darstellung der Wermuttinktur sein.

2. Tinctura Absinthii composita

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Herba Absinthii: Aetherisches Öl mit Thujon, Thujylalkohol, Kadinen, Pinen, Azulen. Die Bitterstoffe Absinthiin und Anabsinthin.

Herba Centaurii: Bitteres Glykosid Erytaurin, Oleanolsäure.

Rhizoma Calami: Aetherisches Öl mit Eugenol, Pinen, Asaron, Asarylaldehyd; das Harz Akoretin, Gerbstoff.

Rhizoma Galangae: Aetherisches Öl mit Zineol, Pinen, Kadinen ähnliches Isomeres. Harz, Gerbstoffe, Galangin (= 1,3 dioxylflavonol) und dessen Methylaether Kämpferid.

Flavedo Aurantii amari: Aetherisches Öl, Hesperidin, Vitamin C, Bitterstoffe, von denen Aurantiamarinsäure harzartigen Charakter besitzt und Aurantiamarin wahrscheinlich mit Hesperidin verwandt ist.

Cortex Cinnamomi chinensis: Aetherisches Öl mit Zimtaldehyd, Essigsäurezimester, Salicylaldehyd, Kumarin, Zimtsäure, Salicyl- und Benzoesäure, Benzaldehyd. Gerbstoff der Katechingruppe.

Flos Caryophylli: Aetherisches Öl mit Eugenol, Acetyeugenol, Karyophyllen. Gerbstoff, Karyophyllin, Fett, Harz, Gummi, Wachs.

Diskussion der Resultate

Die meisten Reaktionstüpfel der bitteren Tinktur fallen in nassem Zustande durch gelbgrüne Fluoreszenz auf, um beim Trocknen hellgelbgrün, hellblau oder hellgelb zu werden. Sehr intensive hellgelbe Fluoreszenz zeigt der trockene Reaktionstüpfel von Aluminiumnitrat. Borsalze verursachen intensive hellgrüne Reaktion. Mit alkoholischer Kalilauge leuchtet der Papiertüpfel intensiv gelb auf. Interessant ist die dunkelgrüne Fluoreszenz mit Dimethylaminobenzaldehyd-para, die beim Trocknen in grün umrandetes Violettblau übergeht. Die Gelbfluoreszenz mit Benzidin-Salzsäure zeigt die Anwesenheit von Aldehyden an; sehr wahrscheinlich spricht das Reagens auf den Zimtaldehyd der Zimtrinde an (vide *Tinctura Cinnamomi* et *Tinctura aromatica*). Beim Acetonauszug tritt die Grünfluoreszenz mehr in den Vordergrund. Vor allem mit Aluminiumnitrat leuchtet der Reaktionstüpfel in trockenem Zustande intensiv hellgrün. Auf der Tüpfelplatte ist speziell das satte Grüngelb der Tinktur mit Phenol-Schwefelsäure hervorzuheben. Ammoniakdämpfe färben die Tinktur leuchtend hellgrünlichgelb.

Als für die Fluoreszenzreaktionen verantwortlichen Inhaltsstoffe kommen in Frage: die Oxyflavonole Galangin und Kämpferid aus dem Galgant; das Flavanonglukosid Hesperidin aus der Pomeranzenschale. Pomeranzenschalenextrakt wurde bereits von Steiner²⁰ fluoreszenzanalytisch untersucht. Alkalische Reagenzien bewirken bei den Acetontüpfeln des Extraktes gelbgrüne Fluoreszenzfarben, für die das Hesperidin als Urheber in Betracht gezogen wird. Es liegt der Schluss nahe, die vorwiegend gelbgrünen Fluoreszenzreaktionen der bitteren Tinktur ebenfalls dem Hesperidin zuzuschreiben. Jedoch die sehr intensive Gelbfluoreszenz mit Aluminiumnitrat hingegen, dürfte den Oxyflavonolen zukommen; Orangentinktur weist nämlich mit Aluminiumnitrat keine besonders starke Lumineszenzreaktion auf. Weiter sei an den klassischen Nachweis von Aluminium mit Morin erinnert. Als Oxyflavonol ist Morin mit Galangin und Kämpferid sehr nahe verwandt.

3. *Tinctura Aconiti*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Tuber Aconiti: Mehrere Alkaloide, vor allem Aconitin, dann Mesaconitin, Hypaconitin, Neopellin und ihre Abbauprodukte: Alkaminrest, Essig-, Benzoesäure. Spuren von Napellin, Ephedrin, Spartein.

Diskussion der Resultate

Akonittinktur zeigt nur sehr wenige Fluoreszenzreaktionen. Die organischen Auszüge fallen nur im Reagensglas durch leuchtende Eigenfluoreszenz auf. Die Reaktionstüpfel sind mit einer Ausnahme in trockenem Zustande alle hellblau, wie auch der unbehandelte trockene Tüpfel der Tinktur blass hellblau ist. Für Akonittinktur typisch ist die intensive hellbläulichgrüne Fluoreszenz mit Essigsäureanhydrit beim Trocknen ihres Papiertüpfels; behandelt man nun den trockenen Tüpfel zusätzlich mit Barytwasser, bildet sich ein gelbgrüner Rand, der nach einer Weile leuchtend blau wird. Diese Reaktion auf der Tüpfelplatte ausgeführt zeigt erst grüne, dann intensiv hellgelbe Fluoreszenz. Dasselbe beobachtet man beim wässrigen Auszug.

Akonitin in Reinsubstanz fluoresziert lichtblau²³. Die naheliegende Vermutung, dem Akonitin die blaue Fluoreszenz der Akonittinktur zuzuschreiben, erwies sich als unrichtig. Die Papiertüpfel von Akonitin gelöst in Alkohol 90°, in Alkohol 45°, in Chloroform, in saurer wässriger Lösung liessen weder allein, noch mit den Reagenzien behandelt Fluoreszenz erkennen. Der blaue Fluoreszenzträger ist somit nicht in der Reinsubstanz Akonitin zu suchen, sondern vielleicht in seinen Spaltprodukten oder den Nebenalkaloiden der Akonittinktur.

4. Tinctura Adonidis

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Herba Adonidis: Herzwirksame Glykoside: in der Adonivernosidfraktion Cymarín, in der Adonidosidfraktion Adonitoxin (mit Convallatoxin isomer), Saponin, Cholin, Zuckeralkohol Adonit, „quercitrinartige Substanz“ zweifelhaft^{24 25}, 2,6-Dimethoxychinon, Phytosterin, Harz.

Diskussion der Resultate

Zur Identifizierung der Adonistinktur konnte eine Reihe wertvoller Fluoreszenzreaktionen aufgefunden werden. Der Chlorophyllgehalt der Tinktur bewirkt eine leuchtend blutrote Fluoreszenz der organischen Auszüge, im Gegensatz zum wässrigen Auszug, der dunkelblau erscheint. Die Papiertüpfel der Tinktur sind vor allem durch gelbgrüne bis gelbe Fluoreszenzreaktionen gekennzeichnet. Sämtliche verwendeten Aluminiumsalze

23) M. Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, S. 117, Wien 1937.

24) Podwysztzki, zit. nach G. Dragendorff, Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten (1898).

25) H. Schindler, Arzneimittel-Forschung 3, 145 (1951), Fussnote).

liessen den Tüpfel nach dem Trocknen äusserst intensiv hellgelb aufleuchten. Borsalze bewirken gelbgrüne Fluoreszenz, die in trockenem Zustande leuchtend gelb erscheint. Diese Gelbfluoreszenz durch Borsalze nach dem Trocknen verursacht ist verhältnismässig selten. In der Regel pflegen die Borsalze mit zur Fluoreszenz erregbaren Stoffen nach dem Trocknen intensiv hellblau zu leuchten (siehe z. B. unter Tct. Arnicae, Tct. Cocae, Tct. Convallariae u. a.). Mit konzentrierten Alkalien erhält man kurz gelbe Lumineszenz, die in gelb umrandetes Grün übergeht, um beim Trocknen äusserst intensiv hellblau zu werden. Mit Antimontrichlorid fluoresziert der Tüpfel in trockenem Zustande intensiv hellgelb. Während der wässrige Auszug ähnlich wie die Tinktur reagiert, weisen die organischen Auszüge nur spärliche Reaktionen auf. Auch auf der Tüpfelplatte zeichnet sich die Tinktur, sowie ihr wässriger Auszug durch zahlreiche gelbe bis gelbgrüne Fluoreszenzreaktionen aus.

Es liegt die Vermutung nahe, die lebhaft fluoreszierenden Eigenschaften der Adonistinktur in den leuchtend zitronengelben Kronblättern des Adonisröschens zu suchen. Die Färbungen gelber Blumen, Hölzer und Wurzeln können durch verschiedene Farbstoffe bedingt sein, die sich in zwei grosse Gruppen einteilen lassen: einerseits in die Lipochrome, andererseits in Oxyflavone, Oxyflavonole und Xanthone. Über die ausserordentlich grosse Zahl der fluoreszierenden Verbindungen, die sich von der zweitgenannten Gruppe ableiten, finden sich bei Haitinger²⁶ eine Reihe von Angaben. Schindler²⁵ zweifelt die Anwesenheit eines Flavonkörpers im Adonisröschen an, weil er bei der Reduktion mit Zink und konzentrierter Salzsäure nur manchmal eine vorübergehende, aber deutliche Rotfärbung erhielt, die durch entstehendes Anthocyanidin verursacht würde. Jedoch scheinen die zahlreichen Fluoreszenzreaktionen, die die Adonistinktur mit Laugen, Borsalzen, Aluminiumsalzen und konzentrierter Schwefelsäure liefert, wie auch die tiefgelbe Färbung mit Ammoniak am Tageslicht die Anwesenheit des in Frage stehenden Flavonkörpers eher zu bestätigen.

Analoge Fluoreszenzversuche mit den Reinsubstanzen Cymarín und Berberin, welch letzteres nach Klein²⁷ in den Adonisblättern vorhanden sein soll, führten zu keinen mit der Adonistinktur übereinstimmenden Reaktionen. Somit können weder dem Cymarín noch dem Berberin die intensiven Fluoreszenzreaktionen der Adonistinktur zugeschrieben werden.

5. Tinctura Aloes composita

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Aloe: Oxymethylantranol- und Oxymethylanthrachinonderivate, harzartige Substanzen.

26) M. Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, S. 106, Wien 1937.

27) G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse II, Wienn 1932, S. 935.

Radix Gentianae: Die bitteren Glykoside Gentiopikrin, Gentiamarin und Gentiin, aetherisches Öl, verschiedene Zucker, Phytosterine, ein gelber Farbstoff Gentisin (= 3-Monomethylaether des Gentiseins).

Rhizoma Rhei: Glykoside von Oxymethylanthrachinonen und ihren Reduktionsprodukten, den Anthranolen, Chrysophansäure, Gerbstoffe, Oxalsäure, Zucker.

Crocus: Aetherisches Oel mit Safranal, fettes Oel, Lykopin, Karotine.

Myrrha: Harz, aetherisches Öl mit verschiedenen Terpenen, Sesquiterpenen, Eugenol, Gummi.

Fungus Laricis: Harz mit Agarizinsäure, verschiedene organische Säuren.

Rhizoma Zedoariae: Aetherisches Öl mit Sesquiterpenalkoholen, Sesquiterpenen (Zingiberen), Zineol, Kamphen.

Diskussion der Resultate

Die zusammengesetzte Aloetinktur zeigt eine so reiche Anzahl von intensiven Fluoreszenzreaktionen, dass sie unter der Analysenlampe leicht identifiziert werden kann. Schon ohne Reagens fällt sie auf dem Papier durch intensives dunkelorange Leuchten auf. Ihre Papiertüpfel fluoreszieren mit starken Alkalien sehr intensiv tief blau bis violett und sind schwarz umrandet. Diesen typischen schwarzen Rand vermisst man bei den Reaktionstüpfeln des Wasserauszugs. Mit den mittelstarken Alkalien ist das Blau etwas weniger tief. Interessant ist die Reaktion mit Ammoniumfluorid: der zuerst grüne Reaktionstüpfel mit intensiv violetter Aussenzone leuchtet nach einigen Stunden violettrosa, um nach vier Tagen sehr intensiv goldgelb zu fluoreszieren. Dies zeigt besonders schön der wässrige Auszug. Die mit Alkalien behandelten Tüpfel sind trocken fast alle leuchtend hellviolett. Es liegt nahe, diese starken blauen und violetten Fluoreszenzen dem Rhabarberextrakt zuzuschreiben, da Steiner²⁸ den offiziellen Rhabarberextrakt hauptsächlich durch blaue bis violette Fluoreszenzreaktionen identifiziert. Weiter ist auf die Reaktion mit Piperidin hinzuweisen, die den Acetontüpfel in trockenem Zustande intensiv rot zeigt.

Die klassische Fluoreszenz von Aloe mit Borax²⁹ tritt je nach dem Alter der Tinktur mehr oder weniger stark auf. Der Tüpfel einer frischen Tinktur leuchtet nach dem Trocknen intensiv hellgelb, während derjenige einer alten Tinktur hellbeige erscheint. Zum analogen Resultat gelangte Schindler³⁰ bei der Untersuchung der Aloe-Urtinktur des homoeopathischen Arzneibuches. Nach Hauser³¹ soll die grüne Fluoreszenz in alkalischer Lösung freiem Anthranol zuzuschreiben sein, das sich durch Borax aus dem Aloeemodinanthranglykosid abspalte. Man kann nun annehmen,

28) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 133 (1951).

29) L. Schoutelen, Z. analyt. Chem. 31, 723 (1892);
vergl. dazu Pharm. Helv. V 98 und DAB 6.

30) H. Schindler, Arzneimittel-Forschung 5, 237 (1951).

31) F. Hauser, Pharm. Acta Helv. 6, 79 (1931).

dass die beim Lagern der Tinktur entstehende Anthrachinonstufe mit Borax nicht fluoresziert, und dass die noch restliche Fluoreszenz durch die noch nicht oxydierte Anthranolstufe verursacht wird. Durch die so grosse Anzahl der Inhaltsstoffe dieser Tinktur dürfte es fast unmöglich sein, weitere Aussagen über die in Frage kommenden fluoreszenzerregenden Stoffe zu machen. Die vermutliche Gelbfluoreszenz des Gentisins, ein Xanthonderivat, tritt gar nicht in Erscheinung.

6. Tinctura Arnicae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Flos Arnicae: Aetherisches Öl von unbekannter Zusammensetzung, fettes Öl, die Triterpenalkohole Arnidiol und Faradiol, Gerbstoff, die Karotinoide Helenien, Xanthophyll, Xanthophyllepoxyd, Zeaxanthin, ein Flavon³².

Diskussion der Resultate

Arnikatinktur weist eine Reihe intensiver Fluoreszenzreaktionen auf. Ihre Papiertüpfel leuchten je nach Stärke der Alkalien dunkelgelb, gelb, gelbgrün oder grün. Mit starken Alkalien sind die Tüpfel trocken hellgrau mit bräunlichgelbem Rand. Mit den Borsalzen zeigt die Tinktur durchwegs intensive hellgrüne Fluoreszenz. Die Aluminiumsalze, besonders Aluminiumnitrat, verursachen in trockenem Zustand ein sehr intensives hellgelbes Leuchten. Alkoholische Kalilauge färbt die Tüpfel hellgelb mit violetter Aussenzone. Der wässrige Auszug zeigt als Charakteristikum blaue Ränder, was besonders bei der Reaktion mit alkoholischer Kalilauge auffällt. Die organischen Auszüge zeigen weniger intensive Resultate. Auch auf der Tüpfelplatte überwiegen die gelben bis grünen Fluoreszenzfarben. Vor allem sind hier die Tüpfel auf Ammoniakdämpfe empfindlich.

Der mit den Aluminium- und Borsalzen so intensiv leuchtende Stoff muss gut wasserlöslicher Natur sein, da die organischen Tüpfel nur mässig reagieren. Als Fluoreszenzträger kommt das von Barz³² aus der Arnika-blüte isolierte Flavon in Frage. Dieses Arnikaflavon, ein mikrokristallines, gelbes Pulver, Smp. 260°, ist in Alkohol gut löslich, weniger in Aether und kochendem Wasser; in Chloroform, Benzol und Petrolaether ist es unlöslich. Leider stand uns das Arnikaflavon als Reinsubstanz nicht zur Verfügung, um unsere Vermutung beweisen zu können.

Die positive Chlorophyllprobe dürfte auf der Anwesenheit von Chlorophyll aus noch nicht in Pappus umgewandelten Kelchfragmenten beruhen. Starke Rotfluoreszenz des Petrolaethers hingegen, deutet auf nicht Pharmakopoe konformes Ausgangsmaterial (Flos Arnicae cum Calice).

32) E. Barz, Ztschr. exp. Med. 111, 690 (1943).

7. Tinctura aromatica

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Cortex Cinnamomi chinensis: Aetherisches Öl mit Zimtaldehyd, Essigsäurezimtester, Salicylaldehyd, Kumarin, Zimtsäure, Salicyl- und Benzoesäure, Benzaldehyd. Gerbstoff.

Rhizoma Zingiberis: Aetherisches Öl mit Zingiberen, Zingiberol, Zineol, beta-Phellandren. Ein als Gingerol bezeichnetes Gemisch (z. T. Zingeron).

Rhizoma Galangae: Aetherisches Öl mit Zineol, Pinen, kadinenähnliches Isomeres. Harz, Gerbstoffe, Galangin und dessen Methylaether Kämpferid.

Flos Caryophylli: Aetherisches Öl mit Eugenol, Acetyleneugenol, Karyophyllen. Gerbstoff, Karyophyllin, Fett, Harz, Schleim, Gummi, Wachs.

Fructus Cardamomi excorticatus: Aetherisches Öl mit Zineol, Limonen, alpha-Terpineol, Terpinylacetat, Borneol, Bornylacetat. Fettes Öl, Pentosane, Stärke, Zucker.

Diskussion der Resultate

Im allgemeinen sind die Reaktionstüpfel der aromatischen Tinktur in nassem Zustande braungrün bis gelbbraun, die ihrer organischen Auszüge sind gelbgrün, heller und reiner in der Farbe. Die aromatische Tinktur zeigt nicht viele intensive Reaktionen, doch sind diese typisch.

Trotz der Vielzahl der vorhandenen Inhaltsstoffe verrät sich die Anwesenheit von Zimtaldehyd aus der Zimtrinde durch die intensive gelb-orange Fluoreszenz des Tinkturentüpfels mit Benzidin-Salzsäure. Ausserdem lässt sich die Anwesenheit von Zimtaldehyd noch durch die intensive hellgrüne Fluoreszenzreaktion mit Phenylhydrazin feststellen, die besonders schön in der Aussenzone des wässrigen Tüpfels zu beobachten ist (siehe auch unter Tinctura Cinnamomi). Die für chinesische Zimtrinde typische gelbgrüne Lumineszenz mit Barytwasser ³³ kommt auch bei der aromatischen Tinktur zum Vorschein; besonders sichtbar ist sie in ihren organischen Auszügen. Die intensive Gelbfluoreszenz des Tinkturentüpfels und die Grünfluoreszenz der organischen Tüpfel mit Aluminiumnitrat in trockenem Zustande dürfte wiederum auf der Anwesenheit der beiden Dioxyflavonole Galangin und Kämpferid beruhen (siehe Tinctura Absinthii composita).

8. Tinctura Asae foetidae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Asa foetida: Gemisch von Harz, Gummi, aetherischem Öl und mineralischen Verunreinigungen. Im Harz Ferulasäureester des Asaresitannols,

33) I. Steiner, Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an Rindenpulvern unter Zuhilfenahme von Reagenzien. Inaug. Diss., Basel (1939).

freies Asaresitannol. Aetherisches Öl mit Pinen, ein Azulen, Disulfide. Gummi von Bassorincharakter. Sekundär entstandenes Umbelliferon und Vanillin.

Diskussion der Resultate

Asantinktur fällt schon im Reagensglas durch ihre leuchtende tief violette Lumineszenz auf. Mit starken Alkalien leuchten ihre Papiertüpfel intensiv grün auf, während sie mit mittelstarken Alkalien erst hellblau, dann hellgrün fluoreszieren. Der wässrige Auszug zeichnet sich vor allem durch blaue Fluoreszenzfarben aus. Sehr intensive Grünfluoreszenz tritt mit Ammoniak auf. Die kräftige Blaufluoreszenz, die der Wasserauszug mit Alkalien zeigt, wird durch den Gehalt an Umbelliferon verursacht³⁴. Umbelliferon, ein Oxykumarin, besitzt die Eigenschaft, die Fluoreszenzfarbe je nach Wasserstoffionenkonzentration zu ändern. Es zeichnet sich durch einen besonders scharfen Umschlagpunkt aus (pH 6,5 — 7,5 farblos — blau) und wird deshalb als Indikator zum Titrieren im Ultraviolett verwendet³⁵.

Die organischen Auszüge zeigen fast durchwegs die gleichen Reaktionen wie die Tinktur, d. h. sie sind durch violette, blaue und grüne Fluoreszenzreaktionen gekennzeichnet. Auf der Tüpfelplatte fällt die Tinktur durch ihre Grünfluoreszenz mit Phenol-Schwefelsäure auf, während der wässrige Auszug sich zu diesem Reagens negativ verhält.

Die intensive violette Eigenfluoreszenz der Asantinktur ist wahrscheinlich ihrem Harzgehalt zuzuschreiben. Guajakharz zum Beispiel leuchtet ausgesprochen violett (siehe *Tinctura Guajaci ligni*), während sonst fast alle Harze blau, zum Teil mit Rot- oder Grün-Stich fluoreszieren³⁶.

Das beim Lagern aus freier Ferulasäure durch Oxydation entstandene Vanillin lässt sich leicht durch seine Gelbfluoreszenz mit Benzidin-Salzsäure nachweisen. Auch das Phenylhydrazinreagens zeigt das vorhandene Vanillin durch blaue Fluoreszenz an (siehe *Tinctura Vanillae*). Jedoch ist die letztere Reaktion in diesem Falle nicht zu empfehlen, wegen der auch ins Blaue spielenden Eigenfluoreszenz der Tinktur.

9. *Tinctura Aurantii dulcis*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Flavedo Aurantii dulcis recens: Aetherisches Öl mit Limonen, Linalool, Terpeneol, n-Nonylalkohol, Anthranilsäuremethylester. Ungenügend untersuchte Bitterstoffe, viel Hesperidin, fettartige Substanz.

34) A. Kuhn und G. Schäfer, Pharm. Ztg. 80, 1258 (1935).

35) R. Robl, Umbelliferon als fluoreszierender Indikator. Ber. dtsch. Chem. Ges. 59, 1725 (1926).

36) P. W. Danckwortt, Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, S. 111, Leipzig 1949.

Diskussion der Resultate

Es sind hauptsächlich lebhaft grüne Fluoreszenzreaktionen, die bei der Orangentinktur zu beobachten sind. Es fällt auf, dass diese Grünfluoreszenz ausschliesslich durch Alkalien bewirkt wird. Arbeiten von Wasicky³⁷ über die hesperidinartigen Verbindungen der Pflanzen berichten von einer kräftigen Grünfluoreszenz, die Hesperidin nach Zusatz von 2,5%iger Natronlauge aufweist. Diese Kenntnis dürfte zur Vermutung berechtigen, die Grünfluoreszenz der Orangentinktur in alkalischem Milieu ihrem Hesperidingehalt zuzuschreiben.

Weiterhin zeichnet sich die Orangentinktur durch auffallende hellblaue Lumineszenz ihres trockenen Papiertüpfels aus. Dies dürfte vielleicht seine Ursache in einem Bestandteil des aetherischen Öls der Orangenschale, im Anthranilsäuremethylester, haben. Die Anthranilsäure zeigt in Lösung blaue Fluoreszenz³⁸. Grégoire³⁹ bestimmt fluorometrisch den Gehalt an Anthranilsäuremethylester in Orangenblüten- und Orangenblätterwasser und ermöglicht solchermassen eine Wertangabe.

Auf weitere Reaktionen der Orangentinktur wird bei der Diskussion der Zitrontinktur hingewiesen.

10. Tinctura Benzoes

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Benzoe: Koniferylbenzoat, freie Benzoesäure, d-Siarsinolsäure, Zinnylbenzoat, Vanillin, Spuren eines aetherischen Öls.

Diskussion der Resultate

Benzoetinktur wird durch eine Reihe von Fluoreszenzreaktionen charakterisiert. Die dunkelbraune Farbe ist bei ihren Reaktionstüpfeln vorwiegend. Konzentrierte Alkalien bewirken Dunkelbraunfluoreszenz mit Grünstich und auffallend violetter Aussenzone. Diese Violettfluoreszenz, welche besonders beim wässrigen Auszug zum Ausdruck kommt, beruht auf dem Vanillingehalt der Benzoetinktur (siehe unter Tinctura Vanillae). Der relativ hohe Vanillingehalt verrät sich auch durch intensive orangegelbe Fluoreszenz mit Benzidin-Salzsäure und leuchtend hellblaue Fluoreszenz der Aussenzone mit Phenylhydrazin. Benzoetinktur, die aus Sumatrabenzoe dargestellt wurde, zeigt die letztgenannten Reaktionen nur schwach

37) R. Wasicky, G. Rotter, A. Thumer, Archiv d. Pharm. 272, 292 (1934).

38) P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 564, Zürich 1948.

39) Etudes physico-chimiques et physiologiques des eaux distillées aromatiques. F. Grégoire, Thèse de pharmacie, Paris 1930.

an, was auf ihren sehr viel kleineren Vanillingehalt schliessen lässt. Auch mit Antimontrichlorid und mit Piperidin konnten deutliche Unterschiede zwischen Siam- und Sumatrabenzoetinktur festgestellt werden. Während der mit Antimontrichlorid behandelte Tüpfel der Siambenzoetinktur in trockenem Zustande fast schwarz erscheint und am Tageslicht weinrote Farbe besitzt, ist der Sumatrabenzoetinkturentüpfel unter der Quarzlampe dunkelbraun mit breitem orangen Rand und am Tageslicht braun mit hellbraunem Rand. Mit Piperidin erscheint der Siamtüpfel in trockenem Zustande rotviolett mit intensiv braunorangem Rand, während der Sumatratüpfel sich blass hellblauviolett färbt. Aus sehr alter Droge (über 30 Jahre alt) dargestellte Tinkturen, zeigten diese Unterschiede nicht mehr. Doch auch bei diesen wies die aus Siambenzoe dargestellte Tinktur die intensivste Gelbfluoreszenz mit Benzidin-Salzsäure auf.

Die organischen Auszüge der Benzoetinktur bieten genau das gleiche Bild wie die Tinktur. Mit flüchtigen Reagenzien, wie z. B. mit Essigsäureanhydrid entstehen blass blaue Farben. Die kirschrote Reaktion mit konz. Schwefelsäure am Tageslicht (Siaresinol) ist unter der Analysenlampe tief dunkelbraun mit Grünstich. Auf der Tüpfelplatte ist weiter erwähnenswert die dunkelgrüne Fluoreszenz der Tinktur mit konzentrierten Laugen. Prachtvolle orangerote Fluoreszenz zeigt der Rückstand der Tinktur mit Benzidin-Salzsäure.

11. Tinctura Benzoës aetheræ

Das fluoreszenzanalytische Verhalten der aetherischen Benzoetinktur ist mit demjenigen der Tinctura Benzoës identisch und wird darum hier nicht noch einmal aufgeführt.

12. Tinctura Benzoës composita

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Benzoe: Koniferylbenzoat, freie Benzoessäure, d-Siaresinolsäure, Zinnamylbenzoat, Vanillin, Spuren eines aetherischen Öls.

Aloe: Oxymethylantranol- und Oxymethylanthrachinonderivate, harzartige Substanzen.

Balsamum peruvianum: Zinnamein bestehend aus Benzylbenzoat und Benzylzinnamat. Weiter Harz, Zimtsäure, Benzoessäure, Vanillin, Farnesol, Nerolidol, Peruvivol.

Myrrha: Harz, aetherisches Öl mit verschiedenen Terpenen, Sesquiterpenen, Eugenol, Gummi.

Olibanum: Harz mit Boswellinsäure und Olibanoresen. Aetherisches Öl mit Pinen, Phellandren, Kadinen. Gummi.

Diskussion der Resultate

Ein wertvoller Hinweis zur Identifizierung der zusammengesetzten Benzoetinktur ist ihr in trockenem Zustande leuchtend oranger Papiertüpfel. Wie die Benzoetinktur, zeigt auch sie vor allem dunkelbraune Reaktionen, was der Anwesenheit von Benzoe zuzuschreiben ist, die zu 50% am Ausgangsmaterial beteiligt ist. Das aus der Benzoe und dem Perubalsam stammende Vanillin kann, von den Harzbestandteilen befreit, besonders eindeutig im wässrigen Auszug nachgewiesen werden: violette Fluoreszenz mit Alkalien, intensive Gelbfluoreszenz mit Benzidin-Salzsäure und leuchtend hellblaue Fluoreszenz mit Phenylhydrazin.

Des grossen Harzgehaltes wegen sind die Reaktionstüpfel der Tinktur und ihrer organischen Auszüge häufig braun gescheckt, da die Reagenzien sich nicht gleichmässig verteilen können. Die organischen Auszüge stimmen in ihren Reaktionen fast durchwegs mit denjenigen der Tinktur überein. Besonders bemerkenswert sind die Fluoreszenzfarben, die der Aether- und der Chloroformtüpfel mit Piperidin oder mit Pyridin-Natronlauge zeigen: der mit Piperidin behandelte Tüpfel zeichnet sich in trockenem Zustande durch Rotfluoreszenz aus, die bei den Tinkturen, ausser durch Chlorophyll bedingt, nur sehr selten auftritt, während der mit Pyridin-Natronlauge befeuchtete Tüpfel über dunkelbraun, intensiv grün mit violetterm Rand, beim Trocknen intensiv hellblau erscheint. Auf der Tüpfelplatte erwähnenswert ist die ziegelrote Fluoreszenz, die die Tinktur mit Benzidin-Salzsäure zeigt. Mit konz. Schwefelsäure tritt nach einiger Zeit ein leuchtend blauer Rand um den braungrünen Tüpfel auf.

13. Tinctura Calami

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Rhizoma Calami: Bitterstoffglukosid Acorin von unbekannter Konstitution. Aetherisches Öl mit Asaron, Asarylaldehyd, Eugenol, Methyleugenol, Kalameon, alpha-Pinen, Camphen, Campher, ein blaues Öl, das Harz Akoretin. Weiter Kalmusgerbsäure, Palmitinsäure, Cholin, Stärke.

Diskussion der Resultate

Kalmustinktur zeigt unter der Analysenlampe nur wenige intensive Reaktionen. Die Eigenfluoreszenz ihrer Papiertüpfel, wie auch diejenige ihrer Auszugstüpfel, ist bei allen blau bis violettblau. Die Tinkturentüpfel werden mit Alkalien im allgemeinen graugrün, beim Trocknen entsteht blauer Rand. Die organischen Tüpfel hingegen leuchten mit Alkalien in nassem Zustand stärker blau auf, um beim Trocknen eventuell ins Hellblauviolette überzugehen.

Die Anwesenheit eines Aldehydes verrät sich wiederum sehr schön durch die intensive hellgelbe Fluoreszenz, die besonders der Tinkturentüpfel und der Tüpfel des wässrigen Auszugs mit Benzidin-Salzsäure zeigen. Die Bildung eines breiten blauen Randes mit Phenylhydrazin könnte auf einen dem Vanillin in der Konstitution ähnlichen Aldehyd deuten, wobei an den durch Oxydation aus dem Asaron entstandenen Asarylaldehyd zu denken wäre. Der Aldehydgehalt der Kalmustinktur wird übrigens auch am Tageslicht leicht durch die Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung bestätigt (bei leichtem Erwärmen bildet sich sofort ein Silberspiegel).

Die intensivsten Fluoreszenzreaktionen der Kalmustinktur beobachtet man auf der Tüpfelplatte. Vor allem zeigen die organischen Auszüge mit den konz. Schwefelsäure enthaltenden Reagenzien intensive Fluoreszenz.

14. *Tinctura Calumbae*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Radix Calumbae: Die mit Berberin nahe verwandten Alkaloide Jatrorhizin, Palmatin, Kolumbamin. Die Bitterstoffe Kolumbin, Chasmanthin, Palmarin, deren Konstitution noch nicht genau bekannt ist. Schleim, aetherisches Öl mit Thymol.

Diskussion der Resultate

Kolombotinktur kann durch ihre ausserordentlich intensive Gelbfluoreszenz sehr leicht identifiziert werden. Ihre intensiv gelb leuchtenden Papiertüpfel können nur durch sehr wenige Reagenzien beeinflusst werden. So zeigen ihre Tüpfel mit konzentrierten Kalilaugen und Natronlauge in nassem Zustand dunkelblaue Fluoreszenz, die mit letzterem Reagens in schwarz übergeht. Mit Phosphorwolframsäure ist der trockene Tüpfel in der Mitte tief schwarz. Die ähnlichen Reaktionen wie die Tinktur und ihr wässriger Auszug ergeben der Aceton- und der Chloroformauszug. Dabei hervorzuheben ist ihre violettblaue Fluoreszenz mit alkoholischer Kalilauge, die nach kurzer Zeit verblasst, um dann wieder in der ursprünglichen Gelbfluoreszenz aufzuleuchten. Der Aetherauszug verhält sich vollständig negativ. Im Reagensglas zeigt der Chloroformauszug die intensivste Gelbfluoreszenz, während der Aetherauszug und die Ausschüttelung mit Petroläther violett leuchten. Ohne Zweifel kann die ausserordentlich starke Gelbfluoreszenz der Kolombotinktur ihren berberinähnlichen Alkaloiden zugesprochen werden. Dem Berberin und seinem Sulfat kommt eine auffallend schöne gelbe Fluoreszenz zu⁴⁰. Zur Darstellung von Zell-

40) M. Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, S. 117, Wien 1937.

kernen und Protoplasma wird z. B. mit Erfolg Berberinsulfat verwendet. Die Alkaloide kommen in der Kolombowurzel als Salze vor, die sich in Alkohol lösen, in Aether hingegen sind sie unlöslich. Der Aetherauszug der Kolombotinktur zeigt weder allein, noch mit Reagenzien Gelbfluoreszenz.

15. Tinctura Cannabis

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Herba Cannabis: Harzartiges Sekret, aus dem ein toxisches rotes Öl isoliert wurde⁴¹; dieses ist ein Gemenge aus Cannabinol, Cannabidiol und verschiedenen Tetrahydrocannabinolen⁴². Das Harz enthält ferner p-Cymol. Aetherisches Öl mit Cannaben (Kohlenwasserstoff). Riechstoffglukosid mit Cumarin als Aglykon. Cholin, Trigonellin, Paraffin, Äpfel- und Oxalsäure, Quebrachit.

Diskussion der Resultate

Hanftinktur ist gekennzeichnet durch eine grosse Anzahl von braunen, grünen und gelben Fluoreszenzreaktionen. Ihr starker Gehalt an Chlorophyll macht sich bei ihren sämtlichen organischen Auszügen im Reagensglas durch Rotfluoreszenz bemerkbar. Auf dem Papier wird das Chlorophyll durch flüchtige Reagenzien in die Aussenzone der Tüpfel getrieben und lagert sich dort als mehr oder weniger intensiv rot leuchtender Ring ab. Mit den Aluminiumsalzen zeigt der Tinkturentüpfel beim Trocknen intensive gelbe Fluoreszenz, mit starken Alkalien entsteht Grünfluoreszenz, die gewöhnlich gelb umrandet ist. Barytwasser färbt den beigen Tüpfel hellgelb mit hellgrünem Rand und intensiv blauer Aussenzone. Der wässrige Auszug neigt mehr zu gelbgrünen Fluoreszenzreaktionen und zeigt zusätzlich blaue Ränder. Seine Fluoreszenzfarben sind durchwegs brillanter, wohl durch die Abwesenheit des Chlorophylls bedingt. Auch auf der Tüpfelplatte erhält man zahlreiche Reaktionen: intensive hellgrüne Fluoreszenz mit konz. Schwefelsäure + Borsäureanhydrid und mit konz. Kalilauge orange umrandetes Gelbgrün.

Der Grund der mannigfaltigen Fluoreszenzreaktionen der Hanftinktur könnte vielleicht in ihrem Gehalt an Kannabinolen zu suchen sein. Bei der Betrachtung der Konstitution der Kannabinole fällt es auf, dass sie das Grundgerüst der Oxykumarine besitzen. Auf die fluoreszierenden Eigenschaften der Oxykumarine, wie Umbelliferon und Aeskuletin wurde weiter oben schon hingewiesen.

41) T. S. Work, F. Bergel, A. R. Todd, Biochem. Journ. 33, 123 (1939).

42) S. Loewe und Mitarb., Journ. amer. chem. Soc. 64, 26.

16. Tinctura Cantharidis

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Cantharis: Kantharidin frei oder als Kaliumsalz der Kantharidinsäure. Fett. Unbekannter Gruchsstoff.

Diskussion der Resultate

Kantharidentinktur zeichnet sich durch keine besonders intensiven Fluoreszenzreaktionen aus. In nassem Zustand sind die Reaktionstüpfel der Tinktur und ihrer Auszüge durchwegs graubraun und bräunlich, während diejenigen des wässrigen Auszuges mehr grünlich sind. Die mit Alkalien behandelten trockenen Tüpfel sind hauptsächlich hellblau. Säuren, wie z.B. Phosphorsäure, verursachen violette Fluoreszenz. Mit Antimontrichlorid entsteht kurz hellgrüne Lumineszenz, die beim Trocknen in gelb übergeht. Mit den Aluminiumsalzen behandelte Tüpfel leuchten trocken beige gelb auf.

Bei der Kenntnis der Inhaltsstoffe der Kantharidentinktur war es einigermaßen überraschend, eine positive Chlorophyllprobe zu erhalten. Im Reagensglas, wie auf dem Papier zeigt die Tinktur und ihre organischen Auszüge rosa bis violettrosa Fluoreszenz. Diese wird nicht durch tierische Porphyrine verursacht, wie *D a n c k w o r t t*⁴³ durch spektralanalytische Untersuchungen einwandfrei festgestellt hat. Seine Untersuchung der grünen Flügeldecken ergab keinen Chlorophyllgehalt, hingegen die gepulverten Leiber zeigten deutlich die für Chlorophyll charakteristische Bande zwischen 655—670 m μ . Da sich der Käfer durch Blätter ernährt, dürfte der Chlorophyllgehalt der Kantharidentinktur auf Nahrungsresten beruhen.

17. Tinctura Capsici

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Fructus Capsici: Capsaicin, aetherisches Öl. Capsicumrot, bestehend aus verschiedenen Carotinoiden: Capsanthin, Capsorubin, Zeaxanthin, Lutein etc. Malonsäure, Zitronensäure. Coniinartiges Alkaloid Capsicin. Paprikaöl, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Carnauba-, Ölsäure. Vitamine B₂ und C⁴⁴. Nikotinsäureamid. Kupfer.

Diskussion der Resultate

Paprikatinktur fällt vor allem auf durch die fahlen, fast weissen Farben ihrer trockenen Tüpfel und Reaktionstüpfel. Die mit Alkalien behandelten

⁴³ P. W. *D a n c k w o r t t*, Apotheker Ztg., 45, 207 (1930).

⁴⁴ L. *G a t e t* und Mitarb., Bull. Soc. Chim. biol. Paris 22, 315 (1940).

Tüpfel sind grün bis gelbgrün, mit Borsalzen graugrün. Sehr intensive Reaktionen treten keine auf. Interessant ist die leuchtend hellgrüne Fluoreszenz, die der Tinkurentüpfel und die organischen Tüpfel mit 8-Oxychinolin zeigen, während der wässrige Tüpfel sich negativ verhält. Nach Eisenbrand⁴⁵ geben verschiedene Metallsalze intensive Fluoreszenz mit Oxin in alkoholischer Lösung; so kann Zinksalz in geringsten Mengen durch gelbgrüne Fluoreszenz nachgewiesen werden. Was in der Paprikatinktur die positive Oxinreaktion bedingt, war zunächst ganz unklar. Doch konnte später bei der Untersuchung der Fencheltinktur, die auffallenderweise mit Oxin die gleiche hellgrüne Fluoreszenz wie die Paprikatinktur aufweist, eine diesbezügliche Vermutung aufgestellt werden (siehe *Tinctura Foeniculi*).

Die blasse Gelbfluoreszenz mit Benzidin-Salzsäure lässt darauf schliessen, dass durch Oxydation des Capsaicins (= Vanillylamid der 8-Methylnonen-säure) Vanillin in Spuren vorhanden ist. Die grünlichgelbe Fluoreszenz des Tinkurentüpfels auf dem Papier, die beim Trocknen blauweiss wird und beim Behandeln mit Alkalien gelbgrün erscheint, könnte vielleicht auf dem Gehalt an Vitamin B2 beruhen. Laktoflavin fluoresziert grüngelb; in neutralem Medium geht es bei Belichtung in Lumichrom über, das in wässriger und alkoholischer Lösung himmelblau leuchtet. In alkalischer Lösung entsteht Lumiflavin, welches gelbgrün fluoresziert⁴⁶. Hinzuzufügen ist noch, dass die Fluoreszenzreaktionen beim Altern der Tinktur in der Stärke etwas nachlassen. Rojahn und Haase⁴⁷ fanden eine Gehaltsabnahme der Alkaloide um ein Drittel, wenn sie die Tinktur 24 Stunden dem UV-Licht oder 1 Jahr lang dem Sonnenlicht aussetzten.

18. *Tinctura Carbonis detergens*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Pix Lithanthracis: Benzol und Homologe, Naphthalin und Homologe, Phenol, Kresole, Pyridin, Chinolin, hochsiedende Kohlenwasserstoffe wie Azenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthrazen.

Cortex Quillajae: Saponin, bei der Hydrolyse in Quillajasäure und Zucker zerfallend. Gerbstoff, fettes Öl, Rohrzucker.

Diskussion der Resultate

Saponinteer weist eine sehr grosse Anzahl intensivster Fluoreszenzreaktionen auf. Schon am Tageslicht fällt die Tinktur und ihre organischen Auszüge durch starke grüne Fluoreszenz auf. Unter der Analysenlampe

45) I. Eisenbrand, Pharm. Ztg. 75, 1033 (1930).

46) P. Karrer und Mitarb., Helv. Chim. Acta 17, 1010 (1934).

47) C. A. Rojahn und E. Haase, Pharm. Z'halle 74, 625 (1933).

ist die Eigenfluoreszenz der Tinktur im Reagensglas sehr intensiv hellgraublau, während ihr Papiertüpfel sehr auffallend gelb erscheint. Da Saponinteer durch den Gehalt an Steinkohlenteer schon selbst alkalisch reagiert, konnten mit den alkalischen Reagenzien fast durchwegs nur Modifikationen der schon vorhandenen Gelbfluoreszenz erhalten werden. Hingegen verursachen Säuren, wie Phosphorsäure oder verdünnte Schwefelsäure, grünliche Fluoreszenz. Typisch sind die äusserst intensiven Fluoreszenzfarben der Aussenzonen, die mit flüchtigen Reagenzien, wie Acetaldehyd oder Eisessig, auftreten. Ihre Farben spielen je nach Reagens von violett, weissviolettblau, blauweiss bis weiss. Die organischen Auszüge des Saponinteers zeigen auf dem Papier das gleiche Bild wie die Tinktur selbst. Der wässrige Auszug zeichnet sich durchwegs durch blaue Fluoreszenzreaktionen aus; im Gegensatz zur Tinktur zeigt er keine fluoreszierenden Aussenzonen. Es ist als wahrscheinlich anzunehmen, dass die fluoreszierenden Bestandteile des wässrigen Auszuges aus der Quillajatinktur stammen, da diese das gleiche Reaktionsbild ihrer wässrigen Tüpfel zeigt (siehe *Tinctura Quillajae*). Auf der Tüpfelplatte erwähnenswert ist die Reaktion mit konz. Schwefelsäure + Formaldehyd, die besonders mit den organischen Auszügen sehr schön ausfällt. Es entsteht intensive blaue Fluoreszenz mit dunkelblauen Fetzen durchsetzt; am Tageslicht erscheint der Tüpfel schwarz.

Die Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers, wie Naphthalin, Anthrazen, Fluoren etc. fluoreszieren in reinem Zustande alle in verschiedenen Tönungen von blau⁴⁸. In Gegenwart von Verunreinigungen verändern sie ihre Fluoreszenzfarben hauptsächlich nach grün. Es ist naheliegend, ihnen neben der violetten Lumineszenz der Quillajatinktur die sehr intensiven Fluoreszenzreaktionen des Saponinteers zuzuschreiben.

19. *Tinctura Cardomi*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Fructus Cardamomi excorticatus: Aetherisches Öl mit Zineol, Limonen, alpha-Terpineol, Terpinylazetat, Borneol, Bornylazetat. Fettes Öl, Pentosane, Stärke, Zucker.

Diskussion der Resultate

Kardamomentinktur weist keine sehr intensiven Fluoreszenzreaktionen auf. Dennoch zeigt sie unter der Analysenlampe etliche Reaktionsfarben, die zu ihrer Identifizierung beitragen. Mit stärkeren Alkalien färbt sich ihr Papiertüpfel grün und wird beim Trocknen leuchtend hellblau. Der mit Hydroxylaminsulfat behandelte Tüpfel aller Auszüge erscheint nach

48) M. Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, S. 101, Wien 1937.

dem Trocknen violett. Die Reaktionstüpfel des Aetherausuges zeigen in nassem Zustande hauptsächlich gelbgrüne Farben. Für die Kardamomentinktur typisch dürfte sein, dass mit geringen Ausnahmen ihre sämtlichen Reaktionstüpfel, diejenigen ihrer Auszüge miteingeschlossen, nach dem Trocknen hellblau aufleuchten. Erwähnenswert ist noch der Gehalt an Chlorophyll, der sich durch Rosafluoreszenz der organischen Auszüge im Reagensglas anzeigt.

20. Tinctura Cardui benedicti

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Herba Cardui benedicti recens florida: Bitterstoff Knizin von noch unbekannter Konstitution, ev. weitere Bitterstoffe. Aetherisches Öl, Harz, Gerbstoff, Schleim, Magnesiummalat, Kalziumoxalat, viel Kaliumnitrat.

Diskussion der Resultate

Kardobenediktentinktur wird hauptsächlich durch eine Reihe von grünen bis gelbgrünen Fluoreszenzreaktionen charakterisiert. Der trockene Tinkturentüpfel, wie auch der Tüpfel des wässrigen Auszuges, ist hellgelblich und zeichnet sich durch einen breiten hellblauen Rand aus. Der wässrige Auszug zeigt die gleichen Reaktionen wie die Tinktur, während sich die organischen Auszüge vollständig negativ verhalten. Die Papiertüpfel der Tinktur leuchten mit starken Alkalien intensiv hellgrün auf; bemerkenswerter Weise bleibt diese Grünfluoreszenz auch beim Trocknen erhalten. Bei fast allen Reaktionen tritt leuchtend hellblauer Rand auf. Dimethylaminobenzyldehyd-para verursacht dunkelgrüne Fluoreszenz.

Sehr aufschlussreich ist auf der Tüpfelplatte die Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure, die intensiv dunkelgrüne Fluoreszenz mit dunkelblauem Rand hervorruft und beim Tageslicht tief dunkelblau erscheint. Wehmer gibt grossen Gehalt an Kaliumnitrat im Kardobenediktenkraut an und dies dürfte der Grund der starken positiven Diphenylaminreaktion sein⁴⁹. Es stellte sich nun die Frage, ob eine aus trockenem Kraut dargestellte Tinktur diese starke Reaktion auch geben würde. Aber weder ein mit verdünntem Spiritus 1+10, noch ein mit Wasser 1+10 dargestelltes Mazerat des trockenen Krautes ergab eine positive Diphenylaminreaktion. Diese zunächst erstaunliche Tatsache kann vielleicht durch folgendes erklärt werden: Tunmann und Rosenthaler⁵⁰ geben den Hinweis,

49) H. Molisch, Über den mikrochemischen Nachweis von Nitraten und Nitriten in der Pflanze mittels Diphenylamin oder Brucin, Ber. deutsch. bot. Ges. 1883 II, S. 150.

50) O. Tunmann und L. Rosenthaler, Pflanzenmikrochemie, S. 135 (1931).

dass man beim Studium der Salpeterpflanzen möglichst lebendes Material verwenden solle, da der Nitratgehalt beim Trocknen, wie Couperot⁵¹ zeigte, infolge enzymatischer Prozesse um ein Drittel bis um die Hälfte abnimmt. Mit Hilfe der Diphenylaminreaktion im UV- und am Tageslicht kann somit mit Leichtigkeit eine aus frischem Kraut dargestellte Tinktur von einer aus trockener Droge gewonnenen Tinktur unterschieden werden. Die negative Chlorophyllprobe (siehe Tinctura Absinthii) ist ein weiterer Beweis für die pharmakopoekonforme Zubereitung der Tinktur.

21. Tinctura Catechu

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Catechu: Katechin in mehreren Raumisomeren, Katechingerbsäure und andere Oxydations- und Kondensationsprodukte des Katechins. Querzetin, Schleim.

Diskussion der Resultate

Katechutinktur zeigt unter der Analysenlampe einige wertvolle Merkmale, die zu ihrer Identifizierung beitragen. Ihr Chloroformauszug verhält sich vollständig negativ, während die Tinktur und ihr wässriger Auszug durch schwarzbraune Reaktionen auffallen, die beim Aceton- und Aetherauszug braun bis beige gefärbt sind. Auf der Tüpfelplatte werden durchwegs tief braungüne bis grüne Fluoreszenzreaktionen erhalten.

Die fluoreszierenden Eigenschaften der Gerbstoffe wurden von Meunier und Jamet⁵² untersucht, die feststellten, dass Katechingerbstoffe gelb, Pyrogallolgerbstoffe jedoch blauviolett fluoreszieren. Die sehr intensive hellgelbe Fluoreszenz, die der Aetherauszug der Katechutinktur im Reagensglas zeigt, dürfte wahrscheinlich dem Katechin selbst zukommen. Hingegen die Ursache für die intensive hellgrüne Fluoreszenz, die besonders Aceton- und Aethertüpfel mit Aluminiumnitrat aufweisen, könnte dem Oxydationsprodukt des Katechins, dem Querzetin zugeschrieben werden⁵³.

22. Tinctura Cinnamomi

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Cortex Cinnamomi chinensis: Aetherisches Öl mit Zimtaldehyd, Essigsäurezimtester, Salicylaldehyd, Kumarin, Zimtsäure, Salicyl-, Benzoesäure, Benzaldehyd. Gerbstoff (vermutlich aus der Katechingruppe), Zucker.

51) Couperot, Compt. rend. 1909, S. 957.

52) L. Meunier und A. Jamet, Cuir techn. 18, 165 (1926).

53) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 120—121 (1951).

Diskussion der Resultate

Zimttinktur lieferte fluoreszenzanalytisch sehr interessante und vielseitige Resultate. Zu ihrer Identifizierung eignet sich besonders gut ihr aetherischer Auszug. Dem Aetherauszug fehlen die dunkelbraunen Farben, die bei der Tinktur die entstehenden Fluoreszenzreaktionen zum grössten Teil überdecken. Der Aethertüpfel zeigt mit konzentrierten Alkalien nach dem Trocknen sehr intensive blaue Fluoreszenz, mit Antimontrichlorid leuchtet er sofort intensiv hellgelb auf. Bemerkenswert ist, dass die Tüpfel der Tinktur und ihrer sämtlichen Auszüge mit Phosphorsäure befeuchtet, nach dem Trocknen intensiv goldgelb bis orange lumineszieren. Mit Barytwasser entsteht die für den chinesischen Zimt typische gelblichgrüne Fluoreszenz⁵⁴; Ceylon-Zimt würde sich durch blass blaugraue Fluoreszenz bemerkbar machen.

Mit Benzidin-Salzsäure zeichnet sich der Tinkturentüpfel durch auffallende satt dunkelgelborange Fluoreszenz aus, die sich beim Trocknen mehr gegen gelb verschiebt und am Tageslicht rot erscheint. Die Vermutung lag nahe, den Grund dieser Reaktion dem Zimaldehydgehalt der Zimttinktur zuzuschreiben, da v a n E c k ⁵⁵ beim Versetzen von Zimaldehyd, Zimt- und Cassiaöl mit Benzidin in Eisessig eine dunkelblutrote Fällung erhielt. Versuche mit reinem Zimaldehyd bestätigten die Richtigkeit der obengenannten Vermutung: der Zimaldehydtüpfel fluoresziert mit Benzidin-Salzsäure befeuchtet stark dunkelrotorange und in der Aussenzone leuchtend gelborange. Am Tageslicht verwendet man zum mikrochemischen Nachweis des Zimaldehyds gewöhnlich Phenylhydrazinhydrochlorid, mit dem der Zimaldehyd Stäbchen des Phenylhydrazons bildet⁵⁶. Unter der Analysenlampe leuchtet die Aussenzone des Zimaldehydtüpfels mit Phenylhydrazin äusserst intensiv hellgrün mit Gelbstich auf. Das gleiche Resultat beobachtet man an den Tüpfeln der Zimttinktur und ihrer sämtlichen Auszüge. Diese intensive hellgrüne bis hellgelblichgrüne Fluoreszenz, die Zimaldehyd mit Phenylhydrazin auf dem Papier zeigt, unterscheidet sich sehr deutlich von der intensiven hellblauen Fluoreszenz, die der Methoxyaldehyd Vanillin mit Phenylhydrazin aufweist.

23. Tinctura Citri

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Flavedo Citri recens: Aetherisches Öl mit vorwiegend Limonen, daneben andere Terpene und Sesquiterpene, Zital, Zitronellal, alpha-Terpineol,

54) I. Steiner, Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an Rindenpulvern unter Zuhilfenahme von Reagenzien. Inaug. Diss., Basel 1939.

55) P. N. v a n E c k, Benzidin als Reagens auf Aldehyde, Ph. Wkbl. 60, 1204 (1923).

56) O. Tunmann und L. Rosenthaler, Pflanzenmikrochemie, 1931, S. 363.

Linalyl- und Geranylazetat, Limettin (= 5,7-Dimethoxykumarin). Wenig Bitterstoffe, die wahrscheinlich mit denjenigen der Flavedo Aurantii amari verwandt sind. Viel Hesperidin.

Diskussion der Resultate

Bei der Prüfung der Zitronentinktur fällt es auf, dass sie einerseits mit der Orangentinktur etliche gemeinsame Reaktionen besitzt, während sie andererseits doch durch vielfache Reaktionen von ihr leicht unterschieden werden kann.

Bei beiden Tinkturen ist vielleicht das Hesperidin die Ursache für die intensive gelbe Fluoreszenz, die mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Antimontrichlorid auf dem Papier, mit Borsäureanhydrid-Schwefelsäure auf der Tüpfelplatte auftritt. Hesperidin ist sowohl in Orangenschalen wie auch in Zitronenschalen in erheblichem Masse vorhanden. Nach *Haitinger*⁵⁷ soll dem Citrushesperidin messinggelbe Fluoreszenz zukommen. Während der trockene Papiertüpfel der Orangentinktur intensiv hellblau ist und hauptsächlich grüne Reaktionen zeigt, leuchtet der Tüpfel der Zitronentinktur blass hellbläulich und zeichnet sich durch kräftige gelbgrüne Fluoreszenzreaktionen aus. Weiterhin dürfte bemerkenswert sein, dass die Tüpfel der Zitronentinktur mit den konzentrierten Alkalien nach dem Trocknen sehr intensiv gelbweiss lumineszieren, im Gegensatz zu den Tüpfeln der Orangentinktur, die durch sehr intensives hellblaues Leuchten auffallen. Aluminiumnitrat bewirkt bei der Zitronentinktur beim Trocknen sehr intensive hellgelbe Fluoreszenz.

Die Vermutung liegt nahe, die Ursache der fluoreszierenden Eigenschaften der Zitronentinktur zum Teil in der Anwesenheit des Limettins zu suchen. Limettin, auch Zitropten genannt, dürfte als Kumarinderivat zu dieser Vermutung berechtigen. Nach Untersuchungen von *Bayle, Fabre und George*⁵⁸ zeichnen sich Kumin und seine Derivate durch lebhaftes Fluoreszenzerscheinungen aus, die besonders schön in alkalischen Medien und in trockenem Zustande zu beobachten sind.

24. Tinctura Cocae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Folium Cocae: Alkaloide, hauptsächlich Cocain, ferner Zinnamylcocain, alpha- und beta-Truxillin, Tropacocain, Hygrin und beta-Hygrin, Spuren eines aetherischen Öls, Chlorogensäure und Flavanolfarbstoffe.

57) *M. Haitinger*, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, Wien 1937, S. 106.

58) *E. Bayle, R. Fabre und H. George*, Bull. Soc. Chim. de France 37, 89 (1925).

Diskussion der Resultate

Wie der von Steiner⁵⁹ untersuchte Kokafluidextrakt, zeichnet sich auch die Kokatinktur durch gelbe bis grüne Fluoreszenzreaktionen aus und zeigt mit Borverbindungen in nassem Zustand intensive hellgrüne Fluoreszenz, die beim Trocknen in sehr intensiv blau übergeht. Erwähnenswert ist die sehr intensive hellgelbe Fluoreszenz, die mit den Aluminiumsalzen, besonders Aluminiumsulfat und -nitrat, im trockenen Zustand auftritt. Die Ursache dieser Fluoreszenzerscheinungen dürfte durch den Flavonolgehalt der Kokatinktur bedingt sein. Diese Annahme beruht auf folgenden Überlegungen, die auf der Tatsache, dass die Kokatüpfel mit Borsalzen intensiv hellgrün fluoreszieren, basiert: Wilson⁶⁰ erhielt eine Farbvertiefung der Flavone bei Zugabe von Zitronensäure und Borsäure. Tauböck⁶¹ modifizierte diese Reaktion, indem er die Zitronensäure durch Oxalsäure ersetzte und die Lösung von Flavonol, Bor- und Oxalsäure aus einem organischen Lösungsmittel eindampft. Der Rückstand mit Aether aufgenommen, färbt diesen gelb und verursacht starke grüne Fluoreszenz der aetherischen Lösung. In letzter Zeit stellten Hörhammer und Mitarbeiter⁶² ein kristallines Bor-Quercetin-Addukt her, das sich in Aethylalkohol und Aceton mit starker grüner Fluoreszenz leicht löst, in Benzol und Chloroform unlöslich ist. Steiner weist darauf hin, dass Quercitrin in den sogenannten „javanischen“ Cocablättern nachgewiesen wurde, die ebenfalls als Pharmakopoe-Droge zugelassen werden.

24. Tinctura Colchici

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Semen Colchici: Das Alkaloid Colchicin, daneben weitere Basen (Substanzen B, C, G, J)⁶³. Fettes Öl, wenig Gerbstoff.

Diskussion der Resultate

Die Zeitlosentinktur unterscheidet sich unter der Analysenlampe in ihrem ganzen Verhalten vollständig von den anderen Tinkturen und kann somit leicht identifiziert werden. Ihre organischen Auszüge verhalten sich negativ und die Reaktionen des wässrigen Auszugs stimmen mit denjenigen der Tinktur überein. Sämtliche mit der Tinktur erhaltenen Fluoreszenzreak-

59) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 120—121 (1951).

60) C. W. Wilson, J. Americ. Chem. Soc. 61, 2303 (1939).

61) K. Tauböck, Naturw. 30, 439 (1942).

62) L. Hörhammer, R. Hänsel und F. Strasser, Archiv d. Pharmazie 285, 286 (1952).

63) F. Santavy und T. Reichstein, Pharm. Acta Helv. 25, 248 (1950); 27, 71 (1952).

tionen, wie auch ihre ganz eigenartige Eigenfluoreszenz, beruhen auf ihrem Colchicingehalt. Diese Erkenntnis fusst auf Versuchen, die mit einer Lösung von 0,005 g Colchicin in 4,6 Teilen Spiritus und 5,4 Teilen Wasser, entsprechend dem Kolchizigehalt der Tinktur, durchgeführt wurden. Die erhaltenen Resultate stimmen durchwegs mit denjenigen der Tinktur überein. Besonders bemerkenswert ist die Fluoreszenz des unbehandelten Papiertüpfels: der zunächst bräunlichgraue Tüpfel leuchtet beim Trocknen am Rand weissgelb auf, wird beige, während der Rand sich ständig verbreitert und weisser wird, um im trockenen Zustande fast weiss mit Blaustich zu fluoreszieren. Der mit konz. Natronlauge behandelte Tüpfel leuchtet nach dem Trocknen hellviolettblau auf, während sonst mit wenigen Ausnahmen mit allen Reagenzien dunkelgraubraune bis dunkelgraue Färbung auftritt. Phosphorwolframsäure fällt durch tief schwarzbraune Reaktion auf. Am Tageslicht ist sie ein empfindliches Reagens auf Colchicin⁶⁴.

Auf der Tüpfelplatte entstehen mit der Zeitlosentinktur, wie auch mit der Colchicinlösung durchwegs grüne Fluoreszenzreaktionen.

26. *Tinctura Convallariae*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Flos Convallariae: Herzwirksames Glykosid Convallatoxin (mit Adonotoxin isomer), Glykosid Convallamarin, ein Saponin Convallarin. Aetherisches Ö. Das Blütenöl enthält Farnesol. Asparagin, Äpfel- und Zitronensäure, Chelidonsäure.

Diskussion der Resultate

Maiblumentinktur liefert eine stattliche Anzahl von kräftigen Fluoreszenzreaktionen. In der Hauptsache zeigen die Tinkturentüpfel mit den Reagenzien grüne Fluoreszenzfarben in nassem Zustande. Der wässrige Auszug stimmt in seinen Reaktionen mit denjenigen der Tinktur überein. Die organischen Auszüge lumineszieren nur im Reagensglas violettrosa, auf dem Papier verhalten sie sich völlig negativ. Zu intensives rotes Leuchten, bedingt durch hohen Chlorophyllgehalt, ist zu verwerfen, da als Ausgangsmaterial die Blütenstände und nicht die Blätter des Maiglöckchens zugelassen sind. Die Papiertüpfel der Tinktur fluoreszieren mit Aluminiumnitrat nach dem Trocknen sehr intensiv hellgelb. Ammoniakdämpfe bewirken hellbläulichgrünes Aufleuchten. Im Gegensatz zur Adonistinktur verursachen die Borsalze Grünfluoreszenz, die beim Trocknen in lebhaftes Hellblau übergeht. Erwähnenswert dürfte die sehr intensive hellgrün gelbe Fluoreszenz mit Antimontrichlorid sein, die in trockenem Zustande auf-

64) O. Tunmann und L. Rosenthaler, Pflanzenmikrochemie, S. 441, 1931.

tritt, wie auch die dunkelbraune Färbung mit Ammoniummolybdat. Mit Fehling II erhält man dunkelgrüne Fluoreszenz, die über graublau in sehr intensives hellgelb übergeht. Neben den hauptsächlich hellgelben bis hellgrüngelben Fluoreszenzreaktionen auf der Tüpfelplatte, fällt das starke grün und blau gemischte Leuchten auf, welches in tiefes Grün übergeht, durch das sich die Maiblumentinktur mit 50%iger Kalilauge auszeichnet. Zur Erklärung der fluoreszierenden Eigenschaften der Maiblumentinktur ist kein Anhaltspunkt vorhanden. In Frage kämen vielleicht die Farbstoffe der weissen Blüten und der grossen, gelben Antheren der Staubblätter des Maiglöckchens.

27. Tinctura Croci

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Crocus: Aetherisches Öl mit Safranal, das durch Spaltung aus dem Glykosid Pikrokrozin entsteht. Fettes Öl, Lycopin, Karotine.

Diskussion der Resultate

Krokustinktur liefert nur vereinzelte leuchtende Reaktionen. Ihre Papiertüpfel werden in der Hauptsache durch die Reagenzien dunkelbraun bis braun gefärbt. Die Reaktionen des wässrigen Auszugs stimmen mit denjenigen der Tinktur überein, während die organischen Auszüge sich negativ verhalten. Der Chloroformauszug zeichnet sich im Reagensglas durch tief gelbes Leuchten aus. Auf dem Papier erwähnenswert ist die orangegelbe Fluoreszenz, die der Tinkturtüpfel mit Acetaldehyd oder Bariumperoxyd in Eisessig aufweist. Auch mit basischem Bleiazetat tritt nach dem Trocknen kräftiges orangegelbes Leuchten ein. Die intensivste Reaktion der Krokustinktur erhält man durch Befeuchten ihres Papiertüpfels mit 10%iger Natronlauge, die nach dem Trocknen auffallend gelbe Lumineszenz bewirkt.

Auf der Tüpfelplatte an der Spitze steht die intensive dunkelgrüne Fluoreszenz mit Hexamethylentetramin-Schwefelsäure, die sich beim Stehen etwas aufhellt. Bei der safranhaltigen Opiumtinktur ist die nämliche Fluoreszenzreaktion zu beobachten. Als weiteres typisches Merkmal der Krokustinktur kann man auf der Tüpfelplatte ihr intensives hellgelbes Aufleuchten mit konzentriertem Ammoniak bewerten.

28. Tinctura Eucalypti

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Folium Eucalypti: Aetherisches Öl mit Zineol, alpha-Pinen, wenig Aldehyden (spez. Valeraldehyd). Viel Gerbstoff, Harz. Das bicyclische Sesquiterpen Eudesmol, blauer Kohlenwasserstoff Azulen.

Diskussion der Resultate

Eucalyptustinktur zeichnet sich durch eine grosse Anzahl intensiver Fluoreszenzreaktionen aus. Die Papiertüpfel der Tinktur und ihrer organischen Auszüge werden allerdings, ihres grossen Harzgehaltes wegen, von den wässrigen Reagenzien etwas schlecht benetzt. Auf dem Papier zeichnet sich der wässrige Auszug durch die klarsten Reaktionen aus. Besonders mit Aluminiumnitrat erhält man intensive Gelbfluoreszenz mit weissblauem Rand und mit den Borsalzen kräftiges hellblaues Leuchten. Mit konzentrierten Alkalien erreicht man durchwegs grünstichige dunkelbraune Färbung, die beim Trocknen hellgelb oder hellgrün aufleuchtet. Intensiv hellblau lumineszierende Aussenzonen treten sehr häufig auf. Auch blauviolette Aussenzonen sind nicht selten. Während der Acetonauszug die ähnlichen Reaktionen etwas abgeschwächer wie die Tinktur aufweist, fluoreszieren die Tüpfel des Aether- und Chloroformauszuges mit den Reagenzien nur sehr spärlich. Auf der Tüpfelplatte dürfte die Reaktion mit 50%iger Kalilauge bemerkenswert sein, die bei der Tinktur intensive dunkelgrüne Fluoreszenz bewirkt, die in grünblau übergeht und am Tageslicht orangebraun gefärbt ist.

Auffallend vielleicht ist noch die negative Chlorophyllprobe der Eucalyptustinktur.

29. *Tinctura Ferri subacetici aetherea*

Inhaltsstoffe: basisches Ferriacetat

Diskussion der Resultate

Aetherische Eisenazetatinktur kann, wie Eisenmalatextrakt⁶⁵ fluoreszenzanalytisch nicht charakterisiert werden. Wie verschiedene andere Schwermetallsalze⁶⁶ wirken die Eisen-Ionen fluoreszenzlöschend. Doch dürfte die Reaktion mit 8-Oxychinolin bemerkenswert sein, die sowohl unter der Analysenlampe, wie am Tageslicht tief schwarz erscheint. Ausserdem weist die tief dunkelblaue Färbung der Tinktur mit Dipenylamin-Schwefelsäure am Tageslicht auf starken Nitratgehalt hin.

30. *Tinctura Foeniculi*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Fructus Foeniculi: Aetherisches Öl mit Anethol, Fenchon, Pinen, Kampfen, Phellandren, Dipenten. Fettes Öl, Zucker, Eiweiss.

65) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 125 (1951).

66) M. Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, S. 29, Wien 1937.

Fencheltinktur weist eine Fülle von charakteristischen Fluoreszenzreaktionen auf. Die Mehrzahl der verwendeten Reagenzien lassen ihre Tüpfel grün bis gelb aufleuchten. Sehr intensive Gelbfluoreszenz nach dem Trocknen erhält man durch Befeuchten der Tinkturentüpfel, wie auch der Tüpfel des wässrigen Auszuges mit allen Aluminiumsalzen, besonders mit Piperidin und etwas schwächer mit Antimontrichlorid. Die Borsalze, vor allem Ammoniumborat und Natriumboratartrat, verursachen kräftige hellgrüne Fluoreszenz, die beim Trocknen in sehr intensives Hellblau übergeht, während die hellgrüne Fluoreszenz, die durch Kaliumcyanid oder Kaliumkarbonat bewirkt wird, beim Trocknen die Farbe nicht wechselt. Der blaue Tinkturentüpfel wird durch Essig- oder Phosphorsäure violett gefärbt. Bemerkenswert ist die sehr intensive gelbe Fluoreszenz, die man mit Benzidin-Salzsäure während des Trocknens beobachten kann, wie auch der kräftige blaue Rand, der sich nach Betupfen des Tinkturentüpfels mit Phenylhydrazin bemerkbar macht. Die durch die beiden letztgenannten Reagenzien ausgelöste Fluoreszenz deutet auf die Anwesenheit von Aldehyden in der Fencheltinktur hin (siehe *Tinctura Vanillae*). Als Aldehyd dürfte Anisaldehyd in Frage kommen, das man sich durch Oxydation von Anethol entstanden denken kann. Die grosse Ähnlichkeit der chemischen Konstitution von Anisaldehyd und Vanillin erklärt wahrscheinlich ihre beiderseitige Blaufluoreszenz mit Phenylhydrazin, während dasselbe Reagens mit Zimtaldehyd grün aufleuchtet.

Als weiteres fluoreszenzanalytisch wertvolles Merkmal der Fencheltinktur kann ihre sehr intensive hellgrüne Fluoreszenz mit 8-Oxychinolin auf dem Papier nach dem Trocknen bewertet werden. In gleicher Weise reagieren die organischen Auszüge, im Gegensatz zum wässrigen Auszug, der sich Oxin gegenüber negativ verhält. Eigentümlicherweise konnte das nämliche Bild bei der *Tinctura Capsici* festgestellt werden. Nach Eisenbrand⁶⁷ bewirken Metallsalze mit Oxin lebhaftere Fluoreszenzreaktionen; Magnesiumnitrat z. B. leuchtet mit Oxin hellgrün auf. Die Asche des Fenchels hat einen Magnesiumoxydgehalt von 14%. Das Ausgangsmaterial von Fencheltinktur und Paprikatinktur besteht aus Fruchtdrogen. Die Samen beider Drogen sind sehr aleuronhaltig. Bekanntlich findet sich Magnesium in den Globoiden der Aleuronkörner. Auch sei an das Kalzium-Magnesiumsalz der Inositphosphorsäure, das Phytin erinnert, das häufig in Samen anzutreffen ist. Die angestellten Betrachtungen dürften zur Vermutung berechtigen, dem Magnesiumgehalt der Fencheltinktur ihre positive Oxinreaktion zuzuschreiben, wobei an einen wasserunlöslichen Stoff gedacht werden muss. Die gleiche Überlegung dürfte auch auf die Paprikatinktur zutreffen.

67) I. Eisenbrand, *Pharm. Ztg.* 75, 1033 (1930).

31. Tinctura Gallae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Galla: Tannin, freie Gallussäure, Ellagsäure, Digallussäure, Glukose, aetherisches Öl.

Diskussion der Resultate

Im Gegensatz zu den kondensierten Gerbstoffen, wie den Katechinen, die konstitutionell den Anthocyanen und Flavonderivaten nahestehen, handelt es sich beim türkischen Tannin um einen hydrolysierbaren Körper esterartiger Natur, der sich von der Gallussäure ableitet. Untersuchungen über die fluoreszierenden Eigenschaften dieser beiden Körperklassen wurden von Meunier und Jamet⁵² durchgeführt, die feststellten, dass Katechingerbstoffe gelb, Pyrogallolgerbstoffe blauviolett fluoreszieren. Sehr schön wird diese Beobachtung durch die sehr intensive hellgelbe Fluoreszenz des Aetherausguges von Katechutinktur und die sehr intensive violette Fluoreszenz des Aetherausguges von Gallapfeltinktur bestätigt. Bei der Untersuchung des Hamamelisextraktes fand Steiner⁶⁸ durchwegs violette Fluoreszenzreaktionen, die sie glaubt, dem darin enthaltenen Pyrogallolgerbstoff Hamamelitannin zuschreiben zu dürfen.

Auf der Tüpfelplatte ist besonders auf die Reaktion mit 50%iger Kalilauge hinzuweisen, die am besten mit dem Aceton- oder Aetherauszug der Gallapfeltinktur durchzuführen ist: das Reagens verursacht intensive Grünfluoreszenz, die in Dunkelblau übergeht und am Tageslicht tief orange erscheint.

32. Tinctura Guajaci ligni

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Lignum Guajaci: Harz mit chemisch noch nicht bekannten alpha- und beta-Guajakonsäuren, Guajakharzsäure, sog. beta-Harz, Resen, aetherisches Öl, Vanillin, Gummi, Guajakgelb. Saponine, darunter ein Saponin, dessen Genin mit der Oleanolsäure identisch ist.

Diskussion der Resultate

Mit ihrer sehr intensiven violetten Eigenfluoreszenz und ihren fast durchwegs violetten Fluoreszenzreaktionen dürfte Guajaktinktur unter der Analysenlampe leicht zu identifizieren sein. Die Papiertüpfelreaktionen der organischen Auszüge stimmen mit denjenigen der Tinktur überein. Auffallend ist die abweichende grünlichgelbe Eigenfluoreszenz des Chloroform-

68) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 126—127 (1951).

auszuges im Reagensglas, wie auch sein hellgelb leuchtender Papiertüpfel. Der wässrige Auszug zeichnet sich durch die Anwesenheit der Violettfluoreszenz aus. Die Tüpfel der Guajaktinktur fluoreszieren mit Alkalien zum Teil sehr intensiv blau und sind oftmals grün umrandet. Die Anwesenheit des aus der Guajaksäure durch Oxydation entstandenen Vanillins gibt sich durch intensive hellgelbe Fluoreszenz mit Benzidin-Salzsäure, wie auch durch intensive hellblaue Fluoreszenz mit Phenylhydrazin kund (siehe Tinctura Vanillae). Beim harzfreien wässrigen Auszug sind diese Reaktionen besonders schön zu beobachten.

Die leuchtende violette Fluoreszenz der Guajakholzinktur darf mit grosser Wahrscheinlichkeit ihrem Harzgehalt zugeschrieben werden. Die meisten untersuchten Harze fluoreszieren blau, während die orange Fluoreszenz von Schellack, die grüne von Bernstein und das ausgesprochen violette Aufleuchten von Guajakharz als Ausnahme gelten⁶⁶.

33. Tinctura Jalapae composita

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Tuber Jalapae: Harz mit Konvolvulin und seinen Abbauprodukten, Phytosterin, Palmitinsäure und andere Fettsäuren, beta-Methylnaesculetin. Gummi, Zucker, Stärke, etwas ätherisches Öl.

Radix Scammoniae: Harz mit Jalapin (ein dem Konvolvulin verwandter Körper), Phytosterin, beta-Methylnaesculetin. Gummi, Saccharose, Glukose, Methylpentosen.

Diskussion der Resultate

Die zusammengesetzte Jalapentinktur wird durch eine ausserordentlich grosse Anzahl intensivster Fluoreszenzreaktionen charakterisiert. Ihre auffallend leuchtende hellviolettblaue Eigenfluoreszenz dürfte durch das Zusammenwirken von Jalapenharz und Skammoniumwurzel zustande kommen. Danckwortt⁶⁹ beschreibt in seinen lumineszenzanalytischen Studien an Drogen den Tüpfel von Resina Jalapae hellblau fluoreszierend, während nach Peyer⁷⁰ Skammoniumtinktur violettblau leuchtet.

Mit den Borsalzen fluoresziert der Tinkturentüpfel intensiv hellgrün und geht beim Trocknen in Hellblau über. Aluminiumsalze bewirken in trockenem Zustande intensiv hellgelbe Fluoreszenz. Bemerkenswert ist die tief schwarze Färbung, die der Tinkturentüpfel mit Ammoniummolybdat zeigt. Sehr empfindlich ist die Tinktur und ihre sämtlichen Auszüge auf Ammoniakdämpfe, die die Tüpfel intensiv hellgrün bis hellbläulichgrün aufleuchten lassen. Die mit den alkalischen Reagenzien auftretenden zahl-

69) P. W. Danckwortt, Archiv d. Pharm., 188 (1936).

70) W. Peyer, Pharm. Z'halle, 78, 207 (1937).

reichen intensiven hellgrünblauen Fluoreszenzreaktionen haben wohl ihre Ursache in der Anwesenheit von beta-Methylaesculetin, das sowohl in der Jalapenknolle, wie auch in der Skammoniumwurzel enthalten ist. beta-Methylaesculetin ist der sogenannte „Schillerstoff“ oder die „Fluoreszierende Substanz“ der früheren Literatur. Es ist identisch mit der Gelseminsäure, der Chrysatropasäure und dem Scopoletin, die aus Gelsemium sempervirens, Atropa Belladonna, Scopolia japonica, Fabiana imbricata (= Pichi-Pichi) u. a. isoliert worden sind. Chemisch ist Scopoletin der 6-methylaether des 6,7-dioxycumarins. Es wird als fluoreszierender Indikator zur Titration farbiger Lösungen verwendet, da es sich durch einen scharfen Umschlagspunkt bei pH 4,0—6,2 von farblos in blau auszeichnet⁷¹. Seine Anwesenheit im Tollkrautextrakt gestattet es, diesen fluoreszenzanalytisch leicht vom Bilsenkrautextrakt zu unterscheiden⁷².

Es dürfte noch erwähnenswert sein, dass die zusammengesetzte Jalapentinktur am Tageslicht mit Diphenylamin-Schwefelsäure dunkelblaue Färbung zeigt, was auf die Anwesenheit von Nitrat hinweist.

34. Tinctura Lobeliae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Herba Lobeliae: Hauptalkaloid Lobelin und fünf weitere Nebenalkaloide. Die noch nicht näher bekannte Lobeliasäure, sterinartiges Inflatin, Lobelakrin, das wahrscheinlich glykosidisch ist.

Diskussion der Resultate

Lobeliatinktur zeichnet sich durch eine Fülle lebhaftester Fluoreszenzreaktionen aus. Grüne, grüngelbe und gelbe Fluoreszenzfarben tragen zu ihrer Identifizierung bei. Häufig treten hellblaue Aussenzonen oder Ränder auf. Ausser den durch Chlorophyll verursachten Reaktionen zeigt der wässrige Auszug das gleiche Bild wie die Tinktur, doch sind seine Fluoreszenzfarben reiner und brillanter. Die organischen Auszüge bieten nur vereinzelte Reaktionen, die auf dem Papier fast alle violett gefärbt sind. Der Tinkturentüpfel leuchtet auf dem Papier mit Ammoniakdämpfen sofort kräftig hellgelbgrün auf und ist rot umrandet, während Antimontrichlorid kurz Grünfluoreszenz bewirkt, die beim Trocknen in intensives Hellgelb übergeht. Ammoniak-Cyanid verursacht hellgrüne Fluoreszenz, deren Intensität beim Trocknen noch gesteigert wird. Auffallend intensive gelbe Lumineszenz wird mit Aluminiumnitrat nach dem Trocknen erreicht.

Über die fluoreszierenden Eigenschaften der Lobeliaalkaloide konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden. Versuche mit dem reinen

71) K. A. Jensen, Ztschr. analyt. Chemie 94, 177 (1933).

72) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 118 und 128 (1951).

Alkaloid Lobelin in verdünnter weingeistiger Lösung unter der Analysenlampe führten zu keinem positiven Resultat. Da viele Inhaltsstoffe des Lobeliakrautes in ihrer chemischen Konstitution noch nicht aufgeklärt sind, dürfte es nicht möglich sein, Vermutungen über die fluoreszierenden Ursachen der Lobeliatinktur anzustellen.

35. Tinctura Myrrhae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Myrrha: Harz mit Harzsäureestern, freien Harzalkoholen, Harzsäuren, Phenolen und Resenen. Aetherisches Öl mit verschiedenen Terpenen und Sesquiterpenen, Eugenol. Gummi.

Diskussion der Resultate

Zur Identifizierung der Myrrhentinktur dürfte ihre intensive hellgelbe Eigenfluoreszenz beitragen. Während der wässrige Auszug sich auf dem Papier vollständig negativ verhält, zeigen die organischen Auszüge das gleiche Bild wie die Tinktur. Stark leuchtende Fluoreszenzreaktionen treten in keinem Falle auf. Konzentrierte Alkalien verursachen dunkelbraune Färbung. Im allgemeinen sind graubeige bis graublaue Reaktionen vorwiegend. Der intensiv hellgelbe Tinkturentüpfel färbt sich mit Antimontrichlorid rötlichbraun, um beim Trocknen orangebraun zu werden.

Auf der Tüpfelplatte ist die orangebraune Reaktion mit Phenol-Schwefelsäure erwähnenswert.

36. Tinctura Opii benzoica

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Opium: 25 verschiedene Alkaloide, wovon die wichtigsten Morphin, Codein, Thebain, Narcotin und Papaverin sind. Organische Säuren, Harze, Gummi, Eiweiss.

Flores Benzoës: Benzoessäure mit aromatischen Nebenstoffen durch Sublimation aus Benzoe gewonnen.

Spir. camphorat.: Kampfer.

Oleum Anisi stellati: Anethol, daneben Terpene und Oxydationsprodukte des Anethols, wie Anisaldehyd und Anissäure.

Diskussion der Resultate

Die eher etwas spärlichen Fluoreszenzreaktionen der benzoessäurehaltigen Opiumtinktur sind hauptsächlich blau bis blauviolett gefärbt. Intensive

Blaufluoreszenz des Tinkurentüpfels auf dem Papier erhält man mit Aluminiumnitrat. Besonders bemerkenswert ist die intensive rötlichorange Fluoreszenz, die der Tinkurentüpfel, wie auch der Tüpfel des wässrigen Auszugs mit Bleiessig nach dem Trocknen aufweisen. Dasselbe Phänomen beobachtet man noch etwas kräftiger beim Papiertüpfel der Tinctura Opii crocata (siehe dort). Die organischen Auszüge zeichnen sich im Reagensglas durch intensives hellblaues Leuchten aus, während sie sich auf dem Papier durchweg negativ verhalten.

Es dürfte schwierig sein herauszufinden, wem die blau fluoreszierenden Eigenschaften der benzoessäurehaltigen Opiumtinktur zuzuschreiben sind. Von den reinen Opiumalkaloiden leuchtet Morphin hellblau, Papaverin weisslichblau, Narcotin dunkelviolet, Thebain rötlichgelb, Codein schwach hellgelb⁷³. Dem Kampfer steht nur sehr schwache bläuliche Fluoreszenz zu. Hingegen kann das aus den Flores Benzoes stammende Vanillin durch seine Gelbfluoreszenz mit Benzidin-Salzsäure und seine Blaufluoreszenz mit Phenylhydrazin (siehe Tinctura Vanillae) leicht nachgewiesen werden.

Auf der Tüpfelplatte dürfte die intensive hellgrüne Fluoreszenz, die die Tinktur mit Diphenylamin-Schwefelsäure aufweist, bemerkenswert sein.

37. Tinctura Opii crocata

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Opium: 25 verschiedene Alkaloide, wovon die wichtigsten Morphin, Codein, Thebain, Narcotin und Papaverin sind. Organische Säuren, Harze, Gummi, Eiweiss.

Crocus: Aetherisches Öl mit Safranal, fettes Öl, Lykopen, Karotine.

Flos Caryophylli: Aetherisches Öl mit Eugenol, Acetylenol, Karyophyllen. Gerbstoff, Karyophyllin, Fett, Harz, Schleim, Gummi, Wachs.

Cortex Cinnamomi chinensis: Aetherisches Öl mit Zimtaldehyd, Essigsäurezimtester, Salicylaldehyd, Kumin, Zimtsäure, Salicyl- und Benzoesäure, Benzaldehyd, Gerbstoff.

Diskussion der Resultate

Bei der Untersuchung der safranhaltigen Opiumtinktur im ultravioletten Licht konnten einige recht wertvollen Merkmale zu ihrer Identifizierung beobachtet werden. Die sehr intensive orange Fluoreszenz, die der Tinkurentüpfel, wie auch der Tüpfel des wässrigen Auszugs mit Bleiessig beim Trocknen zeigen, scheint in den Inhaltsstoffen des Opiums ihre Ursache zu haben. Schon beim Studium der benzoessäurehaltigen Opiumtinktur

73) M. Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, S. 115 und 117, Wien 1937.

fiel die intensiv rötlichorange Fluoreszenz, die ihr Papiertüpfel mit Bleiessig aufwies, ins Auge. Auch Steiner⁷⁴ beobachtete an dem mit Bleiessig behandelten Tüpfel des alkoholischen Auszuges von Opiumextrakt nach dem Trocknen intensive rötliche Fluoreszenz.

Aether- und Chloroformauszug zeichnen sich im Reagensglas durch sehr intensive blauviolette Fluoreszenz aus, während sich ihre Papiertüpfel durchaus negativ verhalten. Die meisten Reaktionen der Tinktur und ihres wässrigen Auszuges sind dunkelbraun, vielfach entstehen hellblaue Aussenzonen. Acetaldehyd bewirkt intensiv gelbweisses Aufleuchten; mit Aluminiumnitrat fluoresziert der Tüpfel nach dem Trocknen intensiv blauweiss. Hellgrüne Aussenzone des Tüpfels nach dem Befeuchten mit Phenylhydrazin weist auf den aus der Zimtrinde stammenden Zimtaldehyd hin (siehe *Tinctura Cinnamomi*).

Die intensiven grünen Fluoreszenzreaktionen auf der Tüpfelplatte mit Hexamethylentetramin-Schwefelsäure und Liebermann-Reagens dürften durch die Inhaltsstoffe des Crocus bedingt sein, da Crocustinktur mit diesen beiden Reagenzien sich ebenfalls durch auffallende Grünfluoreszenz auszeichnet.

38. *Tinctura Pimpinellae*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Radix Pimpinellae: Nicht näher untersuchtes aetherisches Öl, Saponin, Pimpinellin, Isopimpinellin, Isobergapten, Harz, Zucker, ev. Gerbstoff.

Diskussion der Resultate

Schon im Reagensglas fällt Bibernelltinktur durch ihre sehr intensive stahlblaue Fluoreszenz auf. Ihre auf dem Papier meist grünen Fluoreszenzreaktionen gehen beim Trocknen zum Teil in intensives Hellblau über. Zahlreiche leuchtend hellblaue Reaktionen zeichnen Aether- und Chloroformauszug aus, die im Reagensglas violette Lumineszenz aufweisen. Es dürfte vielleicht bemerkenswert sein, dass Borsalze und auch Aluminiumsalze keine auffallenden Reaktionen bewirken.

Auf der Tüpfelplatte verursachen die Schwefelsäure-Reagenzien keine intensiven Fluoreszenzfarben: beige Färbung ist vorwiegend. Mit konzentrierten Alkalien hingegen leuchten die Tinktur und ihre sämtlichen Auszüge sehr intensiv hellblau auf. Obwohl in der Literatur keine Angaben über den möglichen Umbelliferongehalt der Bibernellwurzel enthalten sind, dürfte die Vermutung, dass die durch Alkalien bewirkten blauen Fluoreszenzreaktionen durch Umbelliferon verursacht werden, nicht abwegig

74) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 130 (1951).

sein, da ja einerseits Bibernell zu den Umbelliferendrogen gehört und andererseits der Umschlag des Umbelliferons von farblos in blau in alkalischem Milieu bekannt ist (siehe *Tinctura Asae foetidae*).

Ausserdem können die fluoreszierenden Eigenschaften der Bibernelltinktur in ihren Inhaltsstoffen Pimpinellin, Isopimpinellin und Isobergapten begründet sein. Die Tatsache, dass die pflanzlichen Fischgifte, Pimpinellin und Isopimpinellin, sich vom 5,6-dioxycumarin ableiten, dürfte obige Vermutung erhärten. Auf die fluoreszierenden Eigenschaften der Kumarine und ihrer Derivate wurde früher schon hingewiesen. Pimpinellin ist aber kein einfaches Kumin, sondern besitzt Kumaron-Kumin-Charakter: sein Dioxycuminring ist mit Dimethoxykumaron verknüpft⁷⁵. Isobergapten unterscheidet sich von Pimpinellin und Isopimpinellin durch das Fehlen einer Methoxygruppe. Somit dürfen alle drei erwähnten Inhaltsstoffe als fluoreszenzauslösende Faktoren in Betracht gezogen werden.

39. *Tinctura Quillajae*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Cortex Quillajae: Saponin, bei der Hydrolyse in Arabinose, Galaktose und Quillajasäure zerfallend. Gerbstoff, fettes Öl, Saccharose.

Diskussion der Resultate

Quillajatinktur und ihre Auszüge, mit Ausnahme des ätherischen Auszugs, der sich vollständig negativ verhält, zeichnet sich durch eine Reihe intensiv leuchtender Fluoreszenzreaktionen aus. Es fällt auf, dass diese durchwegs von Alkalien verursacht werden. Die mit den Reagenzien behandelten Aceton- und Chloroformtöpfe leuchten violett auf, während bei den Töpfeln der Tinktur und des wässrigen Auszugs die dunkelblauen bis blauen Fluoreszenzreaktionen dominieren. Auch auf der Töpfelplatte entsteht mit den Alkalien sehr intensive Blaufluoreszenz. Weiter fallen die organischen Auszüge im Reagensglas durch kräftige blaue bis violette Lumineszenz auf.

Da die Pyrogallolgerbstoffe blauviolett fluoreszieren (siehe *Tinctura Galae*), lag die Vermutung nahe, die blauvioletten Fluoreszenzfarben der Quillajatinktur ihrem Gerbstoffgehalt zuzuschreiben. Über die Art des Gerbstoffes der Seifenrinde waren in der Literatur keine näheren Angaben zu finden. Jedoch Flückigers⁷⁶ Vermutung über den Gerbsäuregehalt der Seifenrinde, wie die Tatsache, dass sich Quillajatinktur am Tageslicht mit Eisenchlorid tief schwarzblau färbt, dürften auf den pyrogallolgerbstoffartigen Charakter des Seifenrindengerbstoffs hinweisen.

75) P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 800 und 801, Zürich 1948.

76) Flückiger, Pharmakognosie, S. 616 (1891).

40. Tinctura Ratanhiae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Radix Ratanhiae: Ratanhiagerbsäure, Ratanhiarot (Phlobaphen), Zucker, Stärke, Schleim.

Diskussion der Resultate

Ratanhiatinktur ist fluoreszenzanalytisch ein sehr dankbares Objekt. Sowohl Anzahl, wie Intensität der Reaktionen lassen nichts zu wünschen übrig. Die schon von Steiner⁷⁷ beobachteten kräftigen violetten Fluoreszenzerscheinungen des Ratanhiaextraktes treten auch bei der Tinktur in den Vordergrund. Die schon oben erwähnte Tatsache (siehe Tinctura Galae), dass Pyrogallolgerbstoffe blauviolett fluoreszieren, liess Steiner vermuten, dass die überwiegende Menge des Ratanhiagerbstoffes aus Pyrogallolgerbstoffen bestünde.

Während die organischen Auszüge der Ratanhiatinktur, ausser der Grünfluoreszenz mit den Aluminiumsalzen, durchwegs blauviolette bis violette Reaktionen aufweisen, überrascht der wässrige Auszug durch sein ganz andersartiges Verhalten. So lassen die Borsalze seine Tüpfel intensiv hellgrün aufleuchten, und Aluminiumsalze, insbesondere Aluminiumformiat, verursachen intensive gelbe Fluoreszenz. Konzentrierte Alkalien färben den Tüpfel dunkelviolett, im Gegensatz zu den starken Alkalien, die ihn zu grüner Lumineszenz anregen, während in Alkohol gelöste Alkalien, z. B. Piperidin, gelbe Fluoreszenz bewirken. Diese mannigfachen Reaktionen könnten vielleicht auf den in der Ratanhiawurzel so reich enthaltenen Phlobaphenen beruhen. Als Muttersubstanz der Phlobaphene gelten die Katechine, die als hydrierte Flavonole zur Vermutung berechtigen, ihnen fluoreszenzerregende Eigenschaften zuschreiben zu dürfen.

41. Tinctura Sabadillae acetosa

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Semen Sabadillae: Das noch ungenügend untersuchte Alkaloidgemisch Veratrin, aus dem isoliert wurden: Cevadin, Veratridin, Sabadin, Sabadillin und Cevin. Freie Tiglin- und Angelikasäure und deren Methylester, fettes Öl.

Acidum aceticum concentratum: Essigsäure.

Diskussion der Resultate

Die zahlreichen Fluoreszenzreaktionen, durch die sich der weingeistige Sabadillessig auszeichnet, sind hauptsächlich gelb bis grüngelb gefärbt. Konzentrierte Alkalien verursachen sehr intensive gelbe Fluoreszenz; bei

77) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 131 (1951).

den starken Alkalien spielt die Fluoreszenzfarbe mehr ins Grüne. Verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure bewirken violette Fluoreszenz, was der Eigenfluoreszenz der Tinktur im Reagensglas und auf dem Papier entspricht. Beim wässrigen Auszug dominieren die grüngelben bis intensiv hellgrünen Fluoreszenzfarben. Seine Tüpfel leuchten mit den Borsalzen blau auf. Von den organischen Auszügen weist der Acetonauszug die kräftigsten Reaktionen auf. Hier ist die starke gelbe Fluoreszenz mit Zinkacetat, wie auch mit Antimontrichlorid zu bemerken. Die intensive hellgrüne Fluoreszenz, die die Tinktur und ihre sämtlichen Auszüge, insbesondere der wässrige Auszug mit Ammoniak auf dem Papier zeigen, scheint charakteristisch zu sein. Auf der Tüpfelplatte zu erwähnen ist die sehr intensive hellgelbe Fluoreszenz, die vor allem mit Borsäureanhydrid-Schwefelsäure entsteht oder das sehr intensive gelbgrüne Leuchten, das durch 50%ige Kalilauge verursacht wird.

Die Pharmacopoea Helv. V gibt bei der Prüfung der Tinctura Sabadillae acetosa eine Identitätsreaktion auf Cevadin, das am Tageslicht mit konz. Schwefelsäure grün fluoresziert. Unter der Analysenlampe zeigt sich folgendes Bild: Die kalte Lösung von zwei Tropfen Tinktur in vier ccm konz. Schwefelsäure im Reagensglas besitzt intensive gelbe Fluoreszenz mit Grüntich. Die erhitzte Lösung weist dunkelgraue Färbung auf, um nach dem Erkalten intensiv milchig hellblau zu leuchten. Diese Umwandlung der grünstichigen gelben Fluoreszenz durch Erwärmen und Erkaltenlassen in hellblaue Fluoreszenz dürfte zur weiteren Identifizierung der Tinktur beitragen.

42. Tinctura Stramonii

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Semen Stramonii: Alkaloide, hauptsächlich Hyoszyamin, wenig Atropin und Spuren von Skopolamin, wahrscheinlich an Apfelsäure gebunden. Fettes Öl, Gerbstoff, Skopoletin (= 7-oxy-6-methoxykumarin).

Diskussion der Resultate

Stechapfeltinktur ist schon am Tageslicht an ihrer grünen Fluoreszenz erkenntlich. Unter der Analysenlampe fluoresziert sie mit zahlreichen Reagenzien in charakteristischer Weise. Es sind vor allem die Alkalien, die intensive hellgrüne Lumineszenz bei den hellviolettblauen Papiertüpfeln der Tinktur bewirken, die beim Trocknen in sehr intensives Hellblau übergeht. Die äusserst intensive grünlichblaue Fluoreszenz, die man an den Papiertüpfeln der organischen Auszüge besonders mit Ammoniak oder Kaliumcyanid beobachten kann, dürfte durch den Gehalt an beta-Methylaesculetin des Stechapfelsamens bedingt sein. Auf die fluoreszenzanalytischen Eigen-

schaften dieses Kumarinderivates wurde schon oben (siehe *Tinctura Jalapae comp.*) hingewiesen.

Das reine Alkaloid Atropin fluoresziert lichtblau, Skopolamin blau, während Hyoscyamin durch rotviolett Leuchten auffällt. Bei der Beobachtung der trockenen Papiertüpfel von Stechapfeltinkturen verschiedener Herkunft, konnte festgestellt werden, dass deren Fluoreszenz von hellblau bis hellviolett mit Übergängen variierte. Dies dürfte wahrscheinlich seinen Grund in dem wechselnden Gehalt des Stechapfelsamens an Hyoscyamin haben.

Auf der Tüpfelplatte sind die intensiven violetten Fluoreszenzreaktionen mit den konzentrierten Schwefelsäure-Reagenzien für die Stechapfeltinktur charakteristisch. Vor allem die sehr intensive Violettfloreszenz, die der wässrige Auszug der Tinktur mit Liebermanns-Reagens aufweist, dürfte erwähnenswert sein.

43. *Tinctura Strophanthi*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Semen Strophanthi: Herzwirksame Glykoside, darunter k-Strophanthosid und seine Hydrolysenprodukte (bes. k-Strophanthin-beta, Cymarol), Cymarol, Periplocyamarin, Emicymarin. Cymarose, Glukose, Eiweiss, verschiedene Fermente.

Diskussion der Resultate

Strophanthustinktur zeichnet sich durch spärliche Fluoreszenzreaktionen aus. Sie stellt sich dadurch in Gegensatz zu den zwei anderen, herzwirksame Glykoside enthaltenden Tinkturen, zu Adonis- und Maiblumentinktur, die beide zahlreiche und intensive Fluoreszenzreaktionen liefern. Dies dürfte darauf hindeuten, dass die dort erhaltenen starken Fluoreszenzfarben nicht auf dem Gehalt an Glykosiden beruhen. Auch Steiner⁷⁸ konnte bei der fluoreszenzanalytischen Untersuchung des Digitalisextraktes keine auffallenden Reaktionen beobachten, was die obige Vermutung zu bestätigen scheint.

Die kräftigsten Reaktionen der Strophanthustinktur werden durch Ammoniumborat und Fehling II verursacht, die den Tinkturentüpfel wie auch den Tüpfel des wässrigen Auszuges nach dem Trocknen blass hellblau aufleuchten lassen. Die organischen Auszüge verhalten sich negativ. Erwähnenswert dürfte die mit Dimethylaminobenzaldehyd-para beim Trocknen entstehende leuchtend ockere Fluoreszenz sein.

78) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 123 (1951).

44. Tinctura Tormentillae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Rhizoma Tormentillae: Katechingerbstoff, Kolakatechin, Phlobaphene (= Tormentillrot), Ellagsäure.

Diskussion der Resultate

Wie fast alle stark gerbstoffhaltigen Tinkturen weist Tormentilltinktur zahlreiche schwarzbraune bis braune Reaktionen ihres Papiertüpfels mit den verwendeten Reagenzien auf. Hierzu ist zu bemerken, dass Ratanhia-tinktur mit ihren durchwegs violetten Fluoreszenzreaktionen eine Ausnahme bildet.

Während der Aether- und der Chloroformauszug der Tormentilltinktur keine Fluoreszenzreaktionen eingehen, stimmt der wässrige Auszug in seinem Verhalten mit der Tinktur überein. Der Acetonauszug fällt im Reagensglas durch sein tiefes violettes Leuchten auf; seine Papiertüpfelreaktionen sind braun, blau oder violett gefärbt.

Es dürfte vielleicht interessant sein, darauf hinzuweisen, dass die mit Grund erwartete Gelbfluoreszenz des Katechingerbstoffes (siehe Tinctura Catechu) in keinem Falle beobachtet werden konnte. Die von Wehmer⁷⁹ angeführte Tatsache, dass in frischer Wurzel kein Katechin vorhanden und an seiner Stelle Ellagsäure und Gallussäure anzutreffen sei, mag vielleicht zu einer Erklärung beitragen.

Als der einzigen von den untersuchten Tinkturen konnte an der Tormentilltinktur das eigenartige Phaenomen der Phosphoreszenz wahrgenommen werden. Die Papiertüpfel der Tinktur leuchten mit den Borsalzen intensiv hellgrün auf, um nach dem Trocknen sehr intensiv blauweiss zu fluoreszieren. Rückt man nun das Papier von der Analysenlampe weg, leuchtet der Reaktionstüpfel ohne Bestrahlung weiter und überraschenderweise nicht blauweiss wie vorher, sondern rein gelb. Am besten führt man die Reaktion mit Ammoniumborat aus, das das kräftigste Resultat liefert. Interessanterweise zeigt die Tinktur mit Ammoniumborat auf der Tüpfelplatte sofort sehr intensive hellgelbe Fluoreszenz. Ein Nachleuchten liess sich in diesem Falle nicht beobachten. Diese „Borsalz-Phosphoreszenz-Reaktion“ der Tormentilltinktur dürfte für sie charakteristisch sein und zu ihrer leichten und schnellen Identifizierung beitragen.

45. Tinctura Valerianae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Rhizoma Valerianae recens: Aetherisches Öl mit Bornylisovalerianat, Bornylester der Ameisen-, Essig- und Buttersäure, Kamphen, Pinen, Li-
79) G. Wehmer, Die Pflanzenstoffe Bd. II, S. 1339, Jena 1929—1935.

monen, ev. freies Borneol und Isovaleriansäure, blaues Öl (Azulen) „Citren“. Weiter noch nicht bekannte wasserlösliche Wirkstoffe, Zucker, Gummi, Harz, Chlorogensäure (= Baldriangerbsäure), die Alkaloide Chatinin und Valerin.

Diskussion der Resultate

Wie der schon von Steiner⁸⁰ fluoreszenzanalytisch untersuchte Baldrianextrakt, zeichnet sich auch die Baldriantinktur durch eine reiche Auswahl lebhafter Fluoreszenzreaktionen aus. Es fällt auf, dass sauer reagierende Reagenzien, so Phosphor- oder Milchsäure, den blauweiss gefärbten Papiertüpfel der Tinktur violett aufleuchten lassen. Die Aluminiumsalze, vor allem Aluminiumformiat und Aluminiumsulfat, verursachen nach dem Trocknen sehr intensive hellgelbe Fluoreszenz. Lebhaft hellgrüne Fluoreszenz beobachtet man mit den Borsalzen, die beim Trocknen in sehr intensives Hellblau übergeht. 10%ige Natronlauge färbt den Papiertüpfel grüngelb, der in trockenem Zustande hellgrau erscheint, von hellgelb fluoreszierendem Rand umgeben. Der wässrige Auszug zeichnet sich durch die gleichen Reaktionen wie die Tinktur aus, der Acetonauszug zeigt auf dem Papier nur wenige Reaktionen, Aether- und Chloroformauszug verhalten sich negativ.

Auf der Tüpfelklatte besitzt Baldriantinktur weissgrüne Eigenfluoreszenz, die durch Ammoniakdämpfe intensiviert und mit Ammoniak kräftig hellgelblichgrün gefärbt wird.

Da die Inhaltsstoffe der Baldrianwurzel in ihrer chemischen Konstitution noch bei weitem nicht aufgeklärt sind, dürfte es unmöglich sein, eine Vermutung über die möglichen fluoreszierenden Bestandteile der Baldriantinktur anzustellen.

46. *Tinctura Valerianae aetherea*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Rhizoma Valerianae: Aetherisches Öl mit Terpenen, Sesquiterpenen, Bornylisovalerianat und Bornylester der Ameisen-, Essig- und Buttersäure, die teilweise zu Borneol und den freien Fettsäuren verseift sind. Ein blaues Öl, noch nicht bekannte wasserlösliche Wirkstoffe, Zucker, Gummi, Harz, Chlorogensäure, die zwei Alkaloide Chatinin und Valerin.

Diskussion der Resultate

Obwohl die aetherische Baldriantinktur aus getrockneter Droge gewonnen wird, zeigt sie in der Hauptsache die gleichen Fluoreszenzreaktionen wie die Alcoholatura Valerianae, die aus frischer, nach der Methode von

80) I. Steiner, Pharm. Acta Helv. 26, 138 (1951).

Bourquelot stabilisierten Wurzel, dargestellt wird. Diese Tatsache führt zur Vermutung, dass die fluoreszierenden Eigenschaften der Baldrianwurzel nicht in den so leicht verseifbaren Bornylestern ihres aetherischen Öls gesucht werden können.

Dass einerseits der Papiertüpfel der Baldriantinktur in trockenem Zustand blauweiss leuchtet, andererseits der trockene Papiertüpfel der aetherischen Baldriantinktur rosaviolett, kann vielleicht durch die Unterschiedlichkeit in der Wasserstoffionenkonzentration der beiden Tinkturen erklärt werden. Schon bei den Papiertüpfelreaktionen der Baldriantinktur fiel die violette Färbung mit sauren Reagenzien auf. Es dürfte wahrscheinlich sein, dass die wesentlich saurere Reaktion der aetherischen Baldriantinktur, die durch ihren Gehalt an freien Fettsäuren bedingt ist, sich in der violetten Farbe ihres Papiertüpfels ausdrückt.

Eine bemerkenswerte Reaktion auf der Tüpfelplatte zeigt die aetherische Baldriantinktur mit konz. Ammoniak, das kräftige blaugrüne Fluoreszenz bewirkt, während mit dem gleichen Reagens der Tüpfel der Tinctura Valerianae intensiv hellgelblichgrün aufleuchtet.

47. Tinctura Valerianae composita

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Acidum valerianicum: Gemisch von Iso-Valeriansäure und der isomeren Methylaethylelessigsäure.

Tinctura Valerianae: siehe unter Artikel 45.

Ammonium hydricum solutum: Wässrige Lösung von Ammoniak mit einem Gehalt von 10%.

Diskussion der Resultate

Beim Studium der zusammengesetzten Baldriantinktur fällt es auf, dass ihre Fluoreszenzreaktionen mit nur sehr geringen Abweichungen mit denjenigen der einfachen Baldriantinktur übereinstimmen. Nur gegenüber der alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin zeigen die beiden Tinkturen ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten. Während Oxin mit der Baldriantinktur gar keine Fluoreszenzreaktion eingeht, bewirkt es beim Liquor Ammonii Pierlot, während des Trocknens auf dem Papier, eine äusserst intensive gelbweisse Lumineszenz. Diese positive Oxin-Reaktion kann ihre Ursache nur in den beigegeführten Inhaltsstoffen der Baldriantinktur haben. Entsprechende Versuche mit Ammoniak verliefen negativ. Jedoch durch Befeuchten der Papiertüpfel einer 20%igen Lösung von Baldriansäure in verdünntem Spiritus (analog dem Baldriansäuregehalt der Tinctura Valerianae comp.) mit Oxin, entstand beim Trocknen eine sehr intensive grünstichige hellgelbe Fluoreszenz.

Des weiteren ist auf die leuchtende violette Lumineszenz, die die petrolätherische Ausschüttelung der zusammengesetzten Baldriantinktur im Reagenzglas zeigt, hinzuweisen, während ihr Acetonauszug durch grünstichige Gelbfluoreszenz auffällt.

48. Tinctura Vanillae

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Fructus Vanillae: Vanillin, Piperonal, Benzoessäure, Harze, Fett, Wachs.

Diskussion der Resultate

Beim Studium der Vanilletinktur konnten einige recht interessante Beobachtungen über die fluoreszierenden Eigenschaften des Vanillins gemacht werden, die sämtlich auch auf die Vanilletinktur, insbesondere auf ihren wässrigen Auszug, zutreffen. Das von van Eck⁵⁵ angegebene Reagens Benzidin auf Aldehyde erwies sich im ultravioletten Licht als ein äusserst empfindliches Reagens auf Vanillin. Der mit Benzidin-Salzsäure behandelte Papiertüpfel einer wässrigen gesättigten Vanillinlösung leuchtet intensiv dunkelrotbraun auf, wird gelb gescheckt und zeichnet sich beim Trocknen durch eine äusserst intensive hellgelbe Aussenzone aus. Arbeitet man mit verdünnteren Vanillinlösungen, steht die gelbe Fluoreszenz eher im Vordergrund, und die dunkelrotbraune Färbung geht mehr ins Orange über. Mit Hilfe dieser Reaktion konnte in allen Vanillin enthaltenden Tinkturen (siehe Tct. Asae foetidae, Tct. Benzoës, Tct. Benzoës comp., Tct. Opii benzoica) dieses leicht nachgewiesen werden. Da aber Zimtaldehyd mit Benzidin-Salzsäure stark dunkelrotorange leuchtet, die Reaktion also nicht nur für Vanillin typisch ist, wurde versucht, ein spezifischeres Reagens zu finden. Zum Nachweis von Aldehyden in Alkohol verwendet man in der Fluoreszenzanalyse nach Haitinger⁸¹ m-Phenylendiaminohydrochlorid, das bei grösserem Aldehydgehalt grüngelbe Fluoreszenz verursacht. Versuche mit Vanillin führten jedoch zu keinem befriedigenden Resultat. m-Nitrobenzhydrazid in wässriger Lösung, das von Rosenthaler⁸² als Reagens auf Vanillin verwendet wird, eignet sich unter der Analysenlampe gar nicht, weil sein Papiertüpfel tief dunkelbraun gefärbt ist. Jedoch sei es gestattet, auf seinen ziegelroten Papiertüpfel mit Vanillin am Tageslicht aufmerksam zu machen. Papiertüpfelreaktionen mit Phenylhydrazinhydrochlorid in wässriger Lösung, das mit Vanillin das Phenylhydrazon bildet, führten schliesslich zum Ziel. Das Reagens lässt den Vanillintüpfel sehr intensiv hellblau aufleuchten, im Gegensatz zum Zimtaldehydtüpfel,

81) M. Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, S. 138, Wien 1937.

82) O. Tunmann und L. Rosenthaler, Pflanzenmikrochemie, S. 334, Bern 1931.

der sich mit Phenylhydrazin durch intensive hellgrüne bis hellgelblich-grüne Fluoreszenz auszeichnet (siehe *Tinctura Cinnamomi*). Ergänzend sei bemerkt, dass Hydrazinsulfat mit Vanillin gelb fluoresziert. Weiter kann Vanillin durch seine starke Violettfluoreszenz mit Ammoniakdämpfen nachgewiesen werden.

Neben den Reaktionen, die durch das Vanillin bedingt sind, weist die Vanilletinktur weiter eine Reihe charakteristischer Merkmale auf. Auffallend ist die leuchtend gelbe Fluoreszenz ihres Papiertüpfels, der durch Ammoniak dunkelbraun mit violetterm Rand gefärbt wird. Bemerkenswert ist die tiefe dunkelviolette Fluoreszenz, durch die sich die Tüpfel des wässrigen Auszuges mit 30%iger Kali- oder Natronlauge auszeichnen.

49. *Tinctura Viburni prunifolii*

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Cortex Viburni prunifolii: Saures Harz, das bei der Hydrolyse Valeriansäure und Essigsäure liefert. Tannin, Stärke, Valerian- und Ameisensäure, Spur Salicylsäure, Phytosterin, fettes Öl, ev. amorphes Alkaloid, Oxal-, Zitronen- und Äpfelsäure.

Diskussion der Resultate

Viburnumtinktur und ihre Auszüge liefern eine ausserordentlich grosse Anzahl kräftiger Fluoreszenzreaktionen. Im Reagensglas wird der wässrige Auszug durch dunkelblaue Farbe gekennzeichnet, die organischen Auszüge leuchten sehr intensiv violett. Die schwach positive Chlorophyllprobe deutet auf die Anwesenheit von wenig Chlorophyll hin. Die Reaktionstüpfel der Tinktur auf dem Papier zeigen eine Mannigfaltigkeit an Farben, so u. a. braungrün, dunkelviolett, braungelb, grün, gelb, rosa. Die Aluminiumsalze, insbesondere Aluminiumfluorid, bewirken vor allem am Tüpfel des wässrigen Auszuges lebhaftes Gelbfluoreszenz, während die Borsalze Grünfluoreszenz verursachen, die beim Trocknen in Hellblau umschlägt. Säuren, besonders schön Milchsäure, lassen die Tüpfel violett aufleuchten. Im Gegensatz zum Aether- und Chloroformauszug, die nur spärliche Reaktionen aufweisen, fällt der Acetonauszug durch Reichtum und Vielseitigkeit seiner Fluoreszenzfarben auf. Bei ihm ist die hellgrün umrandete Grünfluoreszenz seines Papiertüpfels mit Barytwasser bemerkenswert, die beim Trocknen in blau umrandetes Dunkelblau übergeht.

Auf der Tüpfelplatte erwähnenswert ist die sehr intensive hellgelbe Lumineszenz, die der Acetonauszug mit Hexamethylentetramin-Schwefelsäure zeigt, wie auch das prächtige Farbenspiel, das der gleiche Auszug mit 50%iger Kalilauge oder mit Ammoniakdämpfen aufweist.

Es ist leider kein Anhaltspunkt vorhanden, der vermuten lässt, wem die so zahlreichen Fluoreszenzreaktionen der Viburnumtinktur zuzuschrei-

ben sind, da die Inhaltsstoffe der Droge chemisch noch nicht eindeutig festgestellt sind. Die dunkelbraunen und blauen bis violetten Fluoreszenzfarben dürften vielleicht ihre Ursache in dem Gerbstoffgehalt der Tinktur haben.

50. Tinctura Zingiberis

Inhaltsstoffe des Ausgangsmaterials

Rhizoma Zingiberis: Aetherisches Öl mit Zingiberen als Hauptbestandteil, Zingiberol, Zineol, beta-Phellandren. Als Gingerol wird ein Gemisch bezeichnet, das aus Verbindungen des Zingerons mit verschiedenen aliphatischen Aldehyden, sowie mit einem ungesättigten Homologen des Zingerons besteht.

Diskussion der Resultate

Bei der Prüfung der Ingwertinktur fällt es auf, dass ihr wässriger Auszug keine Fluoreszenzreaktionen aufweist. Die Tinktur und ihre sämtlichen organischen Auszüge zeichnen sich durchwegs durch braune bis gelbe Papiertüpfelreaktionen aus. Auch dürfte die starke gelbe Eigenfluoreszenz der Tinktur auf dem Papier, die interessanterweise auf der Tüpfelplatte hellgrün erscheint, als charakteristisch gelten. Die Reagenzien färben die Tüpfel häufig hellgrau blau, die beim Trocknen intensiv gelb umrandet werden. Erwähnenswert ist die starke orange Fluoreszenz, die vor allem der Tüpfel des aetherischen Auszuges mit Antimonchlorid zeigt. Auf der Tüpfelplatte beobachtet man zahlreiche gelbe bis orangegelbe Reaktionen. Besonders bemerkenswert ist die orange Fluoreszenz, die die organischen Auszüge mit Hexamethylentetramin-Schwefelsäure aufweisen, die in grau bis hellbeige übergeht, und die am Tageslicht violettrot erscheint. Mit konz. Schwefelsäure leuchten die organischen Auszüge sehr intensiv dottergelb auf.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde versucht, fünfzig ausgewählte Tinkturen der Pharmacopoea Helvetica V im filtrierten ultravioletten Licht zu charakterisieren. Durch Beobachtung der Lumineszenzfarben der Tinkturen, sowie ihrer Wasser-, Aceton-, Aether- und Chloroformauszüge im Reagensglas, auf dem Filtrierpapier und auf der Tüpfelplatte und zusätzlich durch die Chlorophyllprobe konnten wertvolle Hinweise zur Identifizierung der Tinkturen aufgefunden werden. Mit Hilfe von systematischen Tüpfelreaktionen mit ausgesuchten Reagenzien auf dem Filtrierpapier und auf der Tüpfelplatte gelang es, die meisten der untersuchten Tinkturen zu identifizieren. Nur eine Tinktur — Tinctura Ferri subacetici aetherea — konnte fluoreszenzanalytisch nicht charakterisiert werden.

CURRICULUM VITAE

Am 9. September 1924 wurde ich, Erika Zimmermann-Niedergesäss, als Tochter des Kaufmanns Hermann Niedergesäss und seiner Gattin Margot, geb. Gittler, in Basel geboren.

Nach meiner Vorbildung an der Realschule in Basel und der Basler Kantonalen Handelsschule, bereitete ich mich am Institut Minerva, Basel, auf die Eidgenössische Maturität vor, die ich im Herbst 1944 bestand. Anschliessend widmete ich mich dem Pharmaziestudium an der hiesigen Universität und schloss es im Frühjahr 1951 mit dem Staatsexamen ab. Im Herbst 1952 heiratete ich den Kaufmann Ernst Zimmermann von Basel.

Die vorliegende Arbeit erstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Leupin im pharmazeutischen Institut der Universität Basel.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Baur, Bucher, Erlenmeyer, Gfeller, Huber, Geiger, Iselin, Leupin, Meyer, Miescher, Posternak, Reichstein, Rothlin, Ruggli, Senn, Tomcsik, Tschudi-Steiner, Verzár, Viollier, Vischer.

